

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITE DE BESANCON

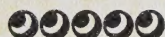
pour obtenir le

DIPLOME DE DOCTEUR EN CHIMIE

Mention Chimie Structurale

par

Christian BURON



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE CERTAINS TYPES DE TRANSFORMATIONS STRUCTURALES DANS LES LAITONS



Soutenue le 13 juin 1977, devant la Commission d'Examen

M. J. BERNARD , professeur

Président

M. C. DEVIN , professeur

M. G. ROULT , chef du laboratoire diffraction neutronique au CENG

M. A. DUBERTRET, chargé de recherche, école de chimie de Paris

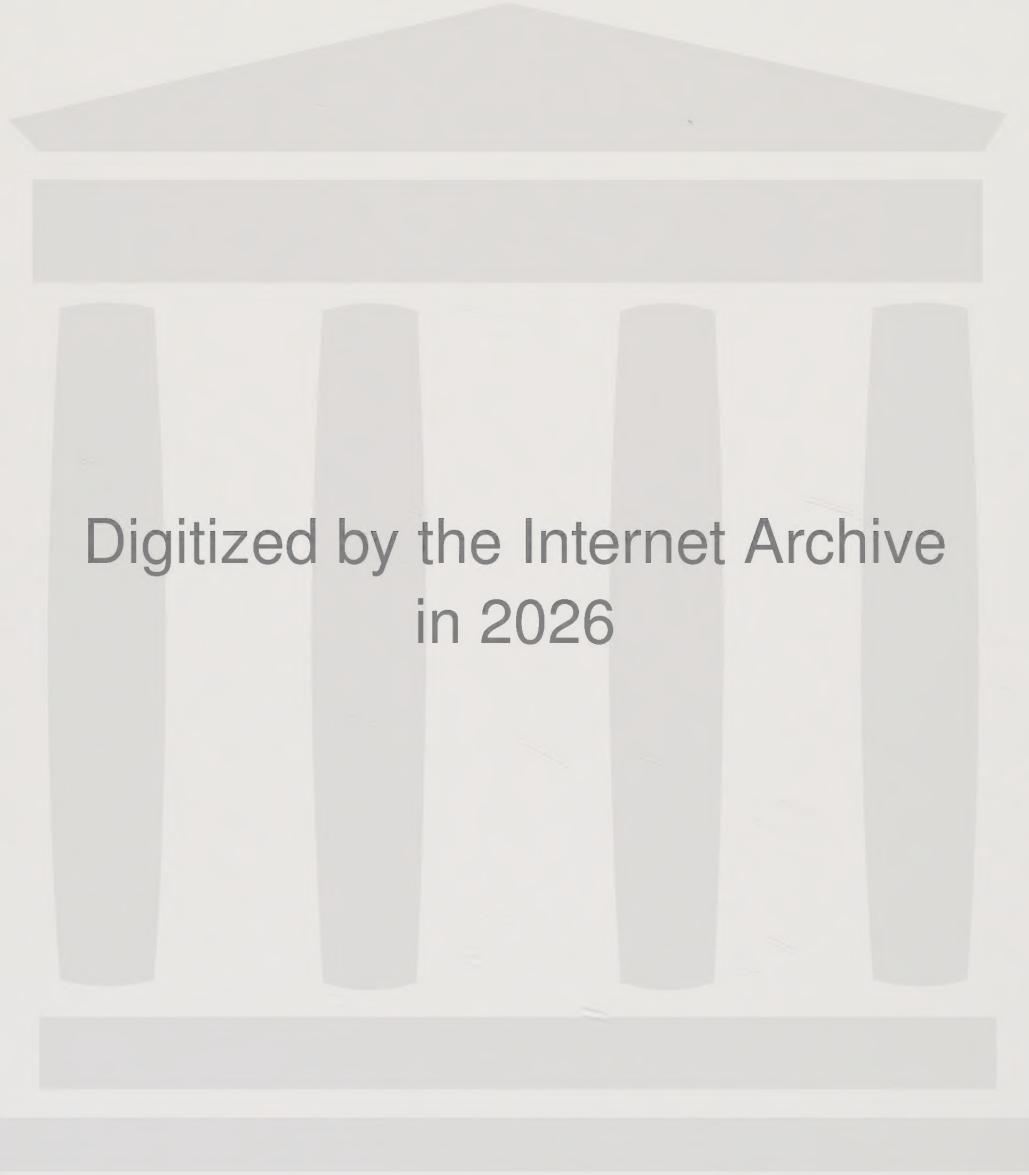
M. R. CABALA , maitre-assistant

M. P. GEORGE , directeur du CETEHOR

M. M. MASSIN , chef du service matériaux au CETEHOR

Examineurs

Photo couverture : Plans de glissement dans un cristal cubique à faces centrées
Alliage Cu - Zn (20 % de zinc).



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546611_0010

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITE DE BESANÇON

pour obtenir le

DIPLOME DE DOCTEUR EN CHIMIE

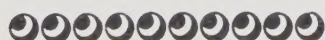
Mention Chimie Structurale

par

Christian BURON



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE CERTAINS TYPES DE TRANSFORMATIONS STRUCTURALES DANS LES LAITONS



Soutenue le 13 juin 1977, devant la Commission d'Examen

M. J. BERNARD , professeur

Président

M. C. DEVIN , professeur

M. G. ROULT , chef du laboratoire diffraction neutronique au CENG

M. A. DUBERTRET, chargé de recherche, école de chimie de Paris

M. R. CABALA , maitre-assistant

M. P. GEORGE , directeur du CETEHOR

M. M. MASSIN , chef du service matériaux au CETEHOR

Examineurs

34317

1891

THE UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY

1891

THE UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY

1891

THE UNIVERSITY OF LEIDEN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION DE

TRANSFORMATIONS STRUCTURELLES DANS LES LAITONS

DE L'ALUMINUM

PAR M. J. VAN DER KAM

1891

THE UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY

THE UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY

THE UNIVERSITY OF LEIDEN

LIBRARY

THE UNIVERSITY OF LEIDEN

Président : Monsieur LEVEQUE Pierre

FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

-:-:-:-

DOYEN

M. GALATRY Louis : Physique Moléculaire
Professeur

ASSESSEURS

M. BLAISON Jean : Géologie-Minéralogie
Maître-Assistant

M. PARIZET Jean : Mathématiques
Professeur

PROFESSEURS

MM. CHATELET François : Mathématiques
MESNAGE Pierre : Chronométrie
PERROT Roger : Chimie Générale
PLUVINAGE Philippe : Physique Théorique
CHALEAT Raymond : Mécanique Appliquée
BERNARD Jean : Chimie-Physique
RIPPLINGER Jean : Physiologie Animale
GREMILLARD Jean : Mathématiques
VIENOT Jean-Charles : Physique Gle Optique
THIEBAUT Jean : Pétrographie-Minéralogie
GOMOT Lucien : Zoologie et Embryologie
THEOBALD J.-Gérard : Spectroscopie Hertziennne
CERUTTI Ernest : Chimie Appliquée
DEVIN Claude : Chimie 1er Cycle
CAPODANNO Pierre : Mécanique Théorique
BANTEGNIE Robert : Mathématiques
ROBERT Daniel : Physique Moléculaire
ROBERT Jacques : Mathématiques I
CHAUVE Pierre : Géologie-Minéralogie
RANGHEARD Yves : Géologie
BIDAULT Michel : Taxonomie Expérimentale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. POTIER Robert : Physique des Solides
REAL Pierre : Ecologie Animale
GOUARNE René : Mathématiques
MERIGOUX Henri : Cristallographie et
Synthèses Minérales
OLIVIER Marcel : Electronique Quantique
MONTAGNER Hubert : Psychophysiologie
BULABOIS Jean : Physique Gle-Optique
GAUDEMER Yves : Biochimie
LAUDE Bernard : Chimie Organique
MIELLOU Jean-Claude : Analyse Numérique
ROBERT Guy : Electrochimie

DOYENS HONORAIRES

MM. GLANGEAUD, JACQUEMAIN, CHATELET,
THIEBAUT, BERNARD

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. BAILLAUD, THIRY, TRILLAT,
UEBERSFELD, VINCENSINI, TRONCHET,
THEOBALD N., QUANTIN

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE

M. GRANIER

MAITRES DE CONFERENCES

MM. DUBOUCHET Jacques : Botanique
WEIL Michel : Mathématiques
BROQUET Paul : Géologie
GRAS Georges : Mathématiques
TREHEL Michel : Informatique
MILLET Bernard : Botanique
BENILAN Philippe : Mathématiques
COUGNARD Jean : Mathématiques
LACOSTE Alain : Biol. et Physio
Végétale

RESPONSABLE DES SERVICES ADMINISTRATIFS

M. RUNGE Jean-Marie

A Monsieur le Professeur Jean BERNARD

Hommage respectueux

A mes parents

Témoignage de reconnaissance

A ma femme

Témoignage de profonde affection

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BERNARD pour l'attention constante qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de thèse.

Que Monsieur DEVIN, Professeur, veuille bien trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de participer au jury.

Je remercie également Monsieur ROULT, Chef du Laboratoire de diffraction neutronique (Département de recherches fondamentales au CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE GRENOBLE), qui m'a permis de réaliser les expériences de diffraction neutronique, et pour l'accueil chaleureux qu'il m'a procuré lors de mon séjour à GRENOBLE.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur DUBERTRET, chargé de recherche à l'ECOLE NATIONALE DE CHIMIE DE PARIS, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie également Monsieur CABALA, Maître-Assistant, pour l'aide qu'il m'a apportée dans le domaine de la microscopie électronique.

*Ce travail a été exécuté en majeure partie au
CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE HORLOGERE (CETEHOR).*

*Je tiens à remercier Monsieur GEORGE, Directeur du
Centre, qui m'a toujours encouragé, ainsi que Monsieur MASSIN,
Chef du Service Matériaux, pour avoir accepté de participer
au jury.*

*Ma reconnaissance s'adresse également à tous mes
collègues du CETEHOR, qui ont contribué au bon acheminement de
ce travail, et en particulier à Monsieur ROUSSEY, technicien,
et Monsieur STEPCZAK, reprographe.*

*Madame PETIT a réalisé avec soin et diligence l'impression
de ce mémoire, je lui adresse mes plus sincères remerciements.*

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	
 <u>CHAPITRE I - ETAT DE LA QUESTION</u>	
 I - 1 - <u>LES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE CUIVRE-ZINC</u>	
I - 2 - <u>EVOLUTION DE LA STRUCTURE ET DE SES PROPRIETES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE</u>	
I - 2 - 1 - Domaine α :	7
I - 2 - 2 - Domaine β' :	13
I - 2 - 3 - Domaine β :	15
et $t > 470^{\circ} \text{C}$	
I - 2 - 4 - Domaine $\alpha + \beta'$:	17
I - 2 - 5 - Domaine γ :	19
I - 2 - 6 - Domaine $\beta' + \gamma$:	23
 I - 3 - <u>INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION</u>	
I - 3 - 1 - Addition d'un élément étranger	25
I - 3 - 2 - Définition du titre fictif	
I - 3 - 3 - Calcul du titre fictif	29
 <u>CHAPITRE II - APPAREILLAGES ET METHODES D'EXAMEN</u>	
II - 1 - <u>LES ECHANTILLONS</u>	33
II - 2 - <u>ETUDE MACROGRAPHIQUE DE LA REPARTITION DES PHASES α, β', γ</u>	
II - 2 - 1 - Préparation des échantillons	35
II - 2 - 2 - Préparation des réactifs	37
II - 3 - <u>ANALYSE PAR THERMORESISTIVITE</u>	
II - 3 - 1 - Rappel	39
II - 3 - 2 - Montage utilisé	39
II - 3 - 3 - Principe de mesure	41
II - 4 - <u>ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE</u>	
II - 4 - 1 - Principe	45
II - 4 - 2 - Dispositif et principe de mesure	45

	<u>Pages</u>
II - 5 - <u>ANALYSE DILATOMETRIQUE</u>	
II - 5 - 1 - Appareillage utilisé	51
II - 5 - 2 - Description et fonctionnement d'un capteur de déplacement	55
II - 5 - 3 - Dilatométrie absolue	55
II - 5 - 4 - Dilatométrie différentielle	59
II - 5 - 5 - Calcul du coefficient moyen de dilatation (α_m)	59
II - 6 - <u>MICROSCOPIE ET MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUES</u>	
II - 6 - 1 - Principe du microscope par transmission	63
II - 6 - 2 - Préparation des objets	63
II - 7 - <u>ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X</u>	
II - 7 - 1 - Principe	65
II - 7 - 2 - Mesure de la position des raies	65
II - 7 - 3 - Mesure expérimentale de l'intensité d'une raie	67
II - 7 - 4 - Chambre haute température	67
II - 7 - 5 - Chambre basse température	71
II - 8 - <u>ANALYSE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE</u>	
II - 8 - 1 - Rayons X et neutrons	73
II - 8 - 2 - Appareillage	
II - 8 - 2 - 1 - Diffractomètre	79
II - 8 - 2 - 2 - Utilisation d'un multidétecteur	81
II - 8 - 2 - 3 - Spectromètre à temps de vol	85
<u>CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX - COMMENTAIRES</u>	
III - 1 - <u>IDENTIFICATION MICROGRAPHIQUE DE DIFFERENTES PHASES</u>	93
III - 2 - <u>ETUDE DES CARACTERISTIQUES MACROSCOPIQUES DES LAITONS</u>	
III - 2 - 1 - Analyse dilatométrique	
III - 2 - 1 - 1 - Protocole opératoire et mode de représentation	97
III - 2 - 1 - 2 - But poursuivi et description des expériences à réaliser	99

III - 2 - 1 - 3 - Description des expériences et commentaires	
III - 2 - 1 - 3 - 1 - Expériences préalables concernant les phases α et γ	99
III - 2 - 1 - 3 - 2 - Comparaison de β' avec les phases hétérogènes voisines (à l'échauffement)	101
III - 2 - 1 - 3 - 3 - Influence du traitement thermique préalable	109
III - 2 - 1 - 3 - 4 - Dilatométrie en basse température	111
III - 2 - 1 - 4 - Résumé des observations essentielles	115
III - 2 - 2 - Analyse thermique différentielle (ATD)	117
III - 2 - 3 - Chaleur spécifique	121
III - 2 - 4 - Analyse par thermorésistivité	123
III - 2 - 4 - 1 - Résistivité à température ambiante	123
III - 2 - 4 - 2 - Résistivité en fonction de la température	
III - 2 - 4 - 2 - 1 - Domaine 20° C à 500° C	125
III - 2 - 4 - 2 - 2 - Domaine 20° C à -100° C	127
III - 2 - 4 - 3 - Evolution de la résistivité en fonction du temps	129
 III - 3 - <u>ETUDE DES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES LAITONS</u>	
III - 3 - 1 - Etude par diffraction de rayons X	131
III - 3 - 1 - 1 - Identification des phases à température ambiante	131
III - 3 - 1 - 2 - Etude en fonction de la température : de 20° C à 600° C	139
III - 3 - 2 - Microscopie et microdiffraction électroniques	
III - 3 - 2 - 1 - Microscopie électronique	145
III - 3 - 2 - 2 - Microdiffraction électronique	149
III - 3 - 3 - Analyse par diffraction neutronique	153
III - 3 - 3 - 1 - Diffraction neutronique classique	153
III - 3 - 3 - 2 - Spectrométrie en temps de vol	155
III - 3 - 3 - 3 - Essai au multidétecteur	159
III - 3 - 3 - 4 - Calcul du degré d'ordre à grande distance	163

CONCLUSION

178

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

I - THEORIE DE BRAGG ET WILLIAMS

I - 1 - Théorie de l'ordre à grande distance

A 1 ... A 4

I - 2 - Théorie de l'ordre à courte distance

A 5 ... A 8

II - MODELE D'ISING (RIGIDE) A TROIS DIMENSIONS

A 9 ... A 23

E R R A T A

- p. 112 Figure 50 :
 Décaler l'échelle des températures de 50° C.

- p. 125 1ère ligne :
 lire "le minimum de résistivité".

- p. 143 8ème ligne :
 lire "de ce fait".

- p. 177 12ème ligne :
 lire "propriétés réellement bien définies et bien quantifiées".

I N T R O D U C T I O N

Les qualités plus ou moins grandes d'usinabilité des laitons conditionnent dans une large mesure l'emploi de ceux-ci, en particulier dans l'industrie horlogère et la micromécanique.

Certains laitons, notamment les nuances au plomb, sont les matériaux les plus utilisés, car ils possèdent une excellente aptitude à l'usinage et autorisent de grandes vitesses de travail en n'entraînant qu'une très faible usure des outils.

Ces qualités d'usinage sont indiscutablement liées à la "structure" des échantillons utilisés et devraient être, ce qui est vrai en général, reproductibles lorsqu'on reprend les échantillons de même composition et ayant subi les mêmes types de traitement.

Cependant, dans certains cas, les utilisateurs observent des anomalies de comportement, mal aisément explicables à partir de ce que l'on connaît de ce type d'alliage, et qui semblent dépendre du temps.

C'est à la demande du CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE HORLOGERE (CETEHOR) que ce travail a été entrepris.

Le plan découle, dans une large mesure, du but que nous nous étions proposé d'atteindre.

Dans un premier chapitre, nous présenterons d'abord l'ensemble de nos connaissances sur les laitons dont la teneur en zinc est comprise entre 0 % et 68 % de zinc.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les diverses techniques expérimentales que nous avons utilisées au cours de notre étude.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats de nos observations et tenterons de les interpréter.

Les résultats des études présentés dans le chapitre III nous conduisent à envisager l'existence, à l'intérieur des laitons dont la teneur est comprise entre 35 % et 59 % de zinc, d'une nouvelle phase dite phase oméga (ω).

Dans la conclusion, nous rassemblerons et discuterons des arguments susceptibles de mettre en évidence l'existence de cette phase.

CHAPITRE I

ETAT DE LA QUESTION

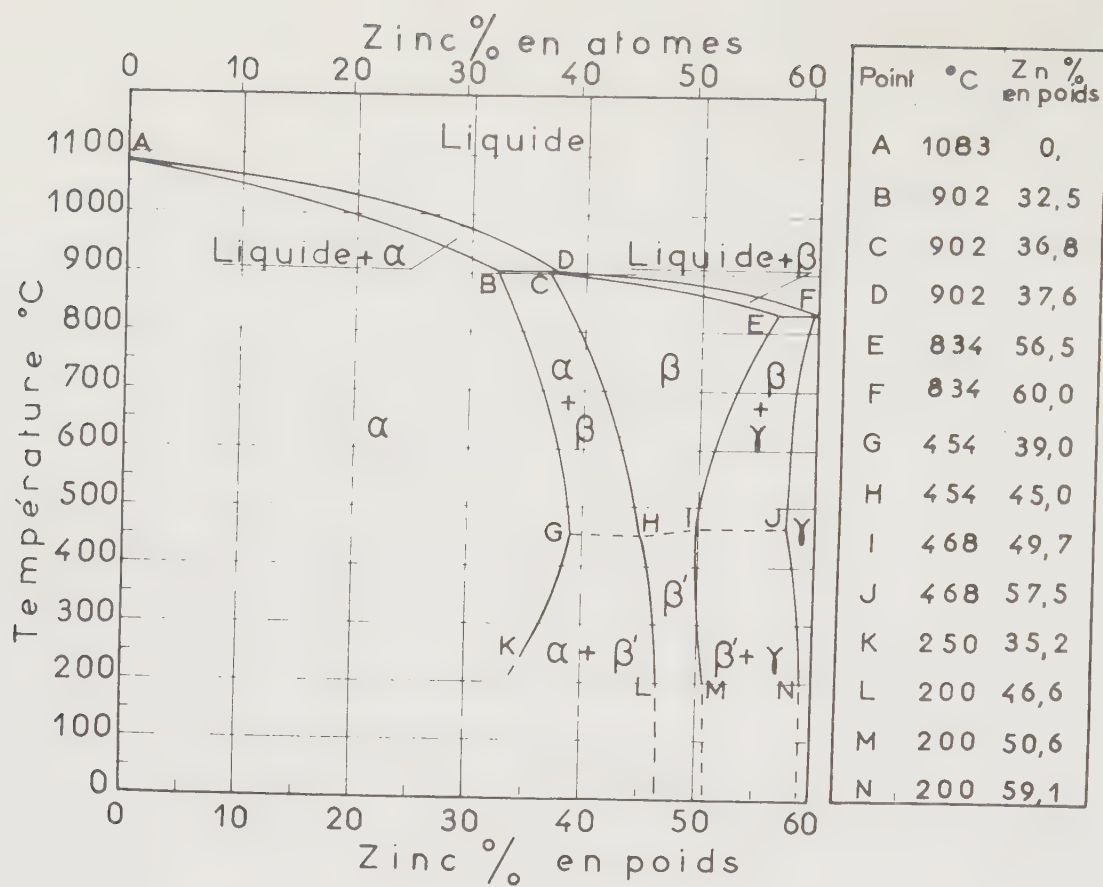


FIGURE 1 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE Cu - Zn ETABLI D'APRES RAYNOR

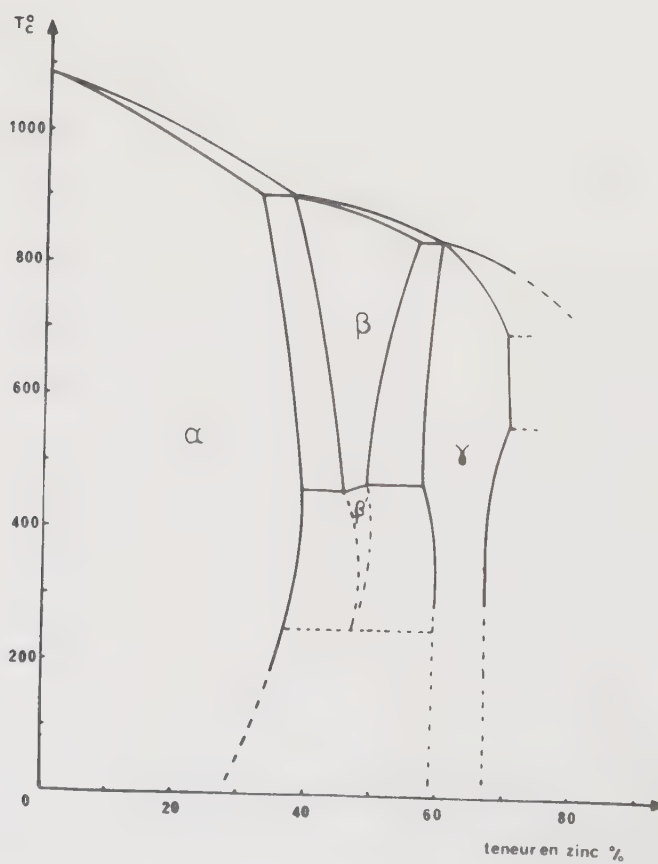


FIGURE 2 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE Cu - Zn ETABLI D'APRES SHINODA et AMANO

CHAPITRE I

ETAT DE LA QUESTION

I - 1 - LES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE CUIVRE - ZINC

L'intérêt industriel du laiton fait que de nombreux chercheurs se sont intéressés aux diagrammes de phase de ces alliages.

La plupart des recherches actuelles, surtout dans le domaine de la métallurgie, se réfèrent au diagramme d'équilibre publié en 1944 par RAYNOR.(1)

Ce diagramme est reproduit figure 1 et nous donnons tout d'abord rapidement les faits principaux qu'il met en évidence:

- Existence à température ambiante de plusieurs phases α , β' et γ et de deux domaines biphasés $\alpha + \beta'$, $\beta' + \gamma$.
- Passage de la phase β' ordonnée à la phase β désordonnée. Cette transformation ordre - désordre a lieu à la température de 470° C.
- Intervalle de solidification : la transformation liquide - solide s'effectue à des températures décroissantes en fonction de la teneur en zinc.

Toutefois, si les grandes lignes de ce diagramme ne sont que conduites et confirmées par de nombreux auteurs (2, 3, 4, 5), des recherches nouvelles permettent de complexer le diagramme.

Différentes propositions sont données dans les diagrammes récents dont voici les caractéristiques :

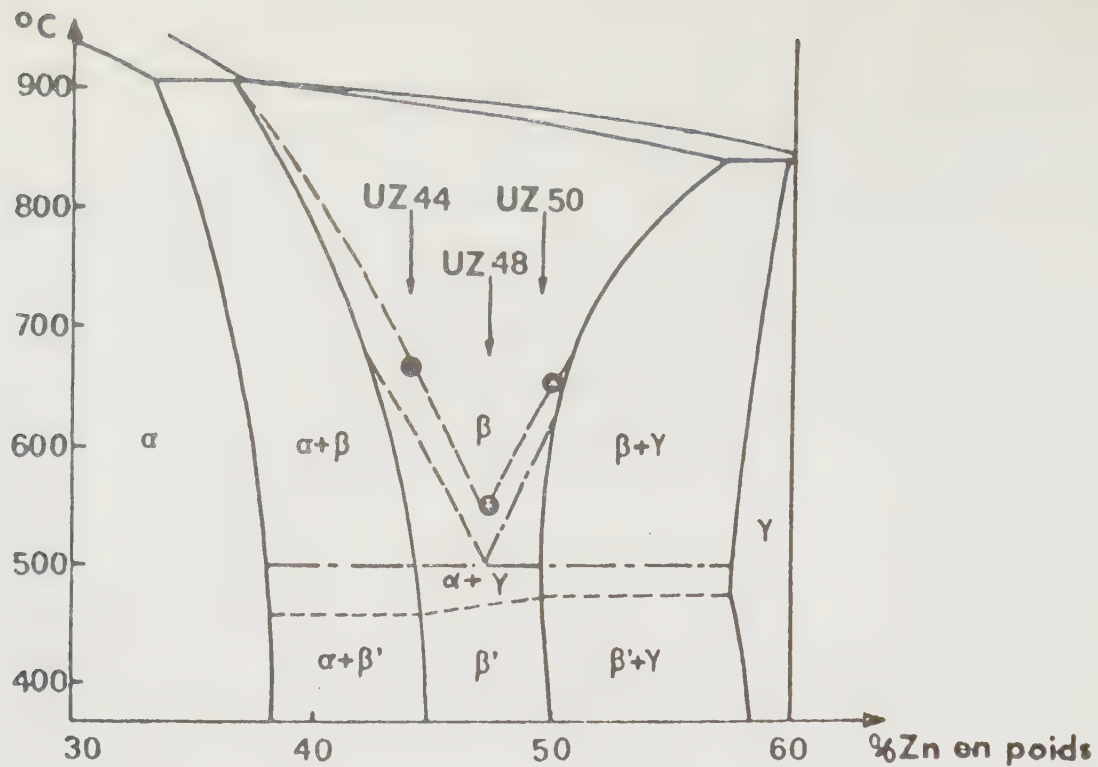


FIGURE 3 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE ETABLI PAR PRESNYAKOV et STARIKOVA

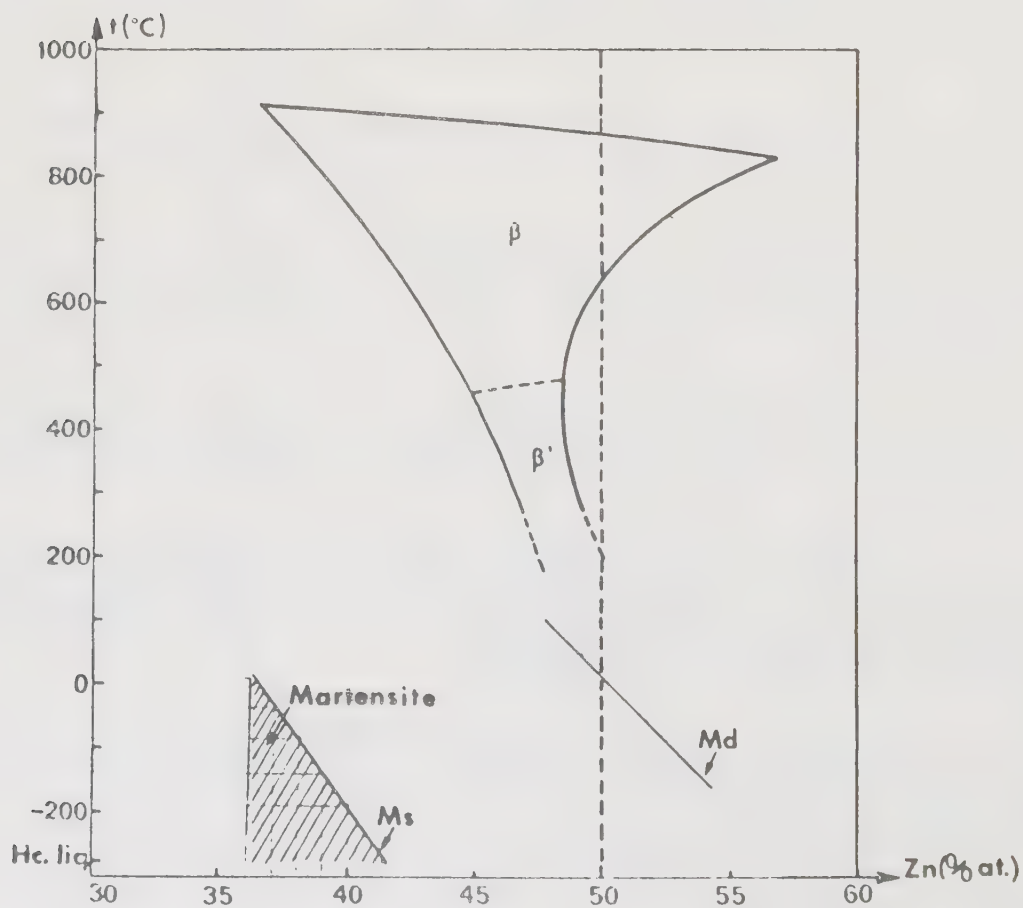


FIGURE 4 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE ETABLI PAR POPS et MASSALSKI

1) SHINODA et AMANO (6) indiquent une transformation eutectoïde à 250° C (figure 2). Les mesures sont effectuées par diffraction de rayons X sur des échantillons ayant subi des recuits de l'ordre de six mois.

2) PRESNYAKOV et STARIKOVA (7), à la suite d'essais de fluage, montrent l'existence d'une autre transformation induite par déformation et se situant au-dessus de la température de transition $\beta' \rightarrow \beta$ (figure 3).

3) POPS et MASSALSKI (8) présentent un nouveau diagramme d'équilibre (figure 4), établi par diffraction de rayons X, et qui comporte une transformation en-dessous de la température ambiante (transformation martensitique).

4) REYNAUD (9) révèle, par microdiffraction électronique, une phase (ω) hexagonale dans des échantillons en phase β' et à l'état trempé.

C'est ce dernier domaine qui retiendra le plus notre attention et sur lequel sont centrées les recherches entreprises : il est toutefois indispensable de commencer auparavant par décrire les diverses phases actuellement identifiées, à la fois du point de vue de leurs structures et de leurs propriétés.

I - 2 - EVOLUTION DE LA STRUCTURE ET DE SES PROPRIETES EN FONCTION DE LA TENEUR EN ZINC

I - 2 - 1 - Domaine α : de 0 % à 35 % de zinc

La phase α est une solution solide de substitution de zinc dans le cuivre.

Elle cristallise dans le système cubique à faces centrées (figure 5).

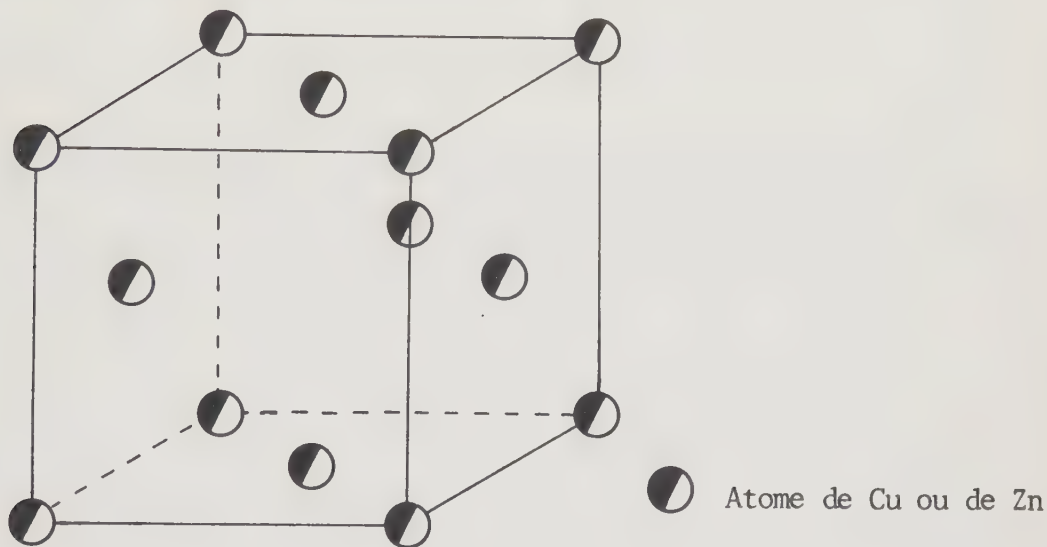


FIGURE 5

Récemment des anomalies remarquées sur des mesures de chaleur spécifique à 200 - 260° C indiquent la possibilité d'une surstructure pour la composition $\text{Cu}_3 \text{Zn}$ (10) (présence de deux phases α_1 et α_2).

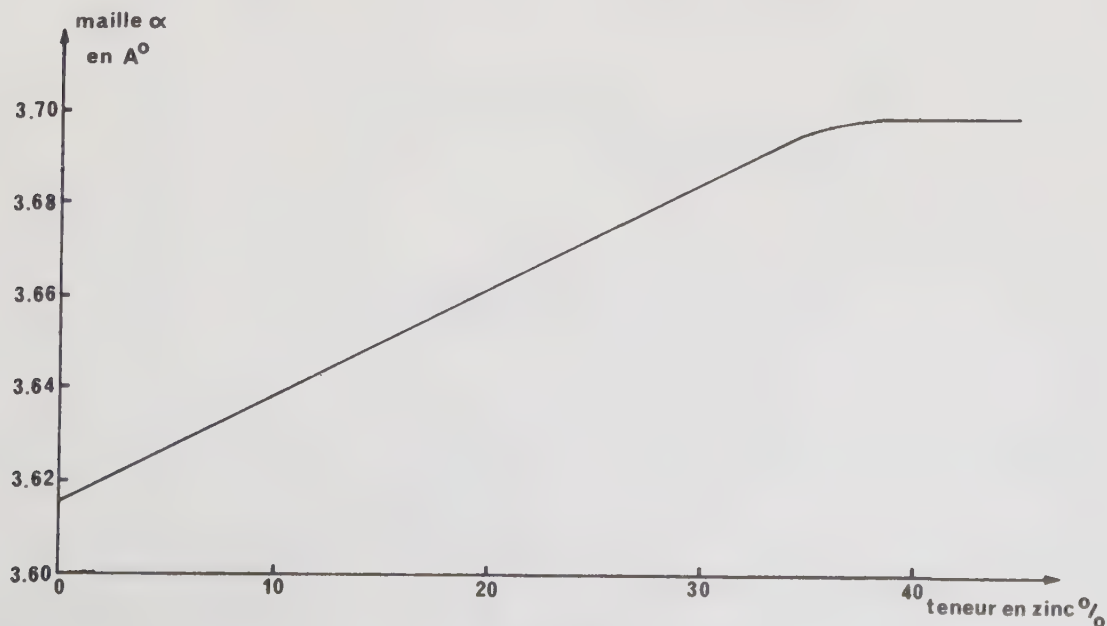


FIGURE 6

EVOLUTION DE LA MAILLE α EN FONCTION DE LA TENEUR EN ZINC

Nous avons mesuré (11) la variation du paramètre de la maille α en fonction de la teneur en zinc, par diffraction de rayons X.

La maille varie de $3,6150 \text{ \AA}$ pour le cuivre pur à $3,70 \text{ \AA}$ pour le laiton à 35 % de zinc (solubilité maximum à la température ambiante).

La courbe obtenue dans ce domaine (figure 6) est une droite et ne présente aucune anomalie pour la composition $\text{Cu}_3 \text{Zn}$.

Ces résultats sont conformes à la loi de VEGARD.

Les propriétés physiques de cette phase sont plus ou moins influencées par la teneur en zinc. Ainsi, les conductibilités thermique et électrique décroissent rapidement avec les premières additions de zinc (figure 7).

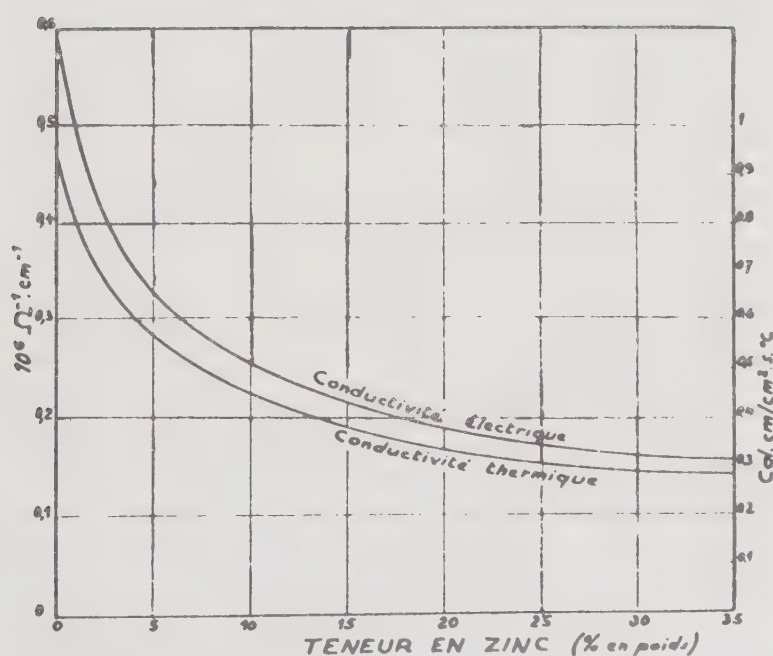


FIGURE 7

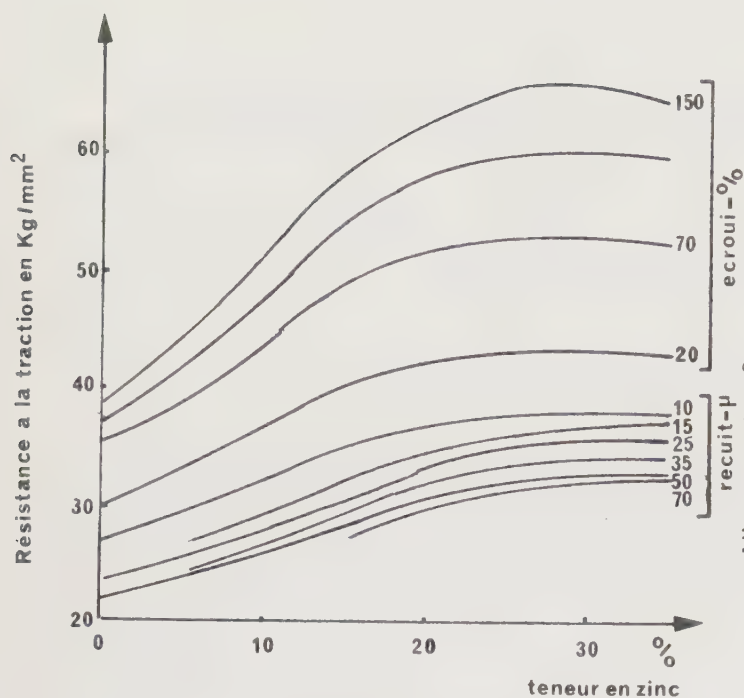


FIGURE 8

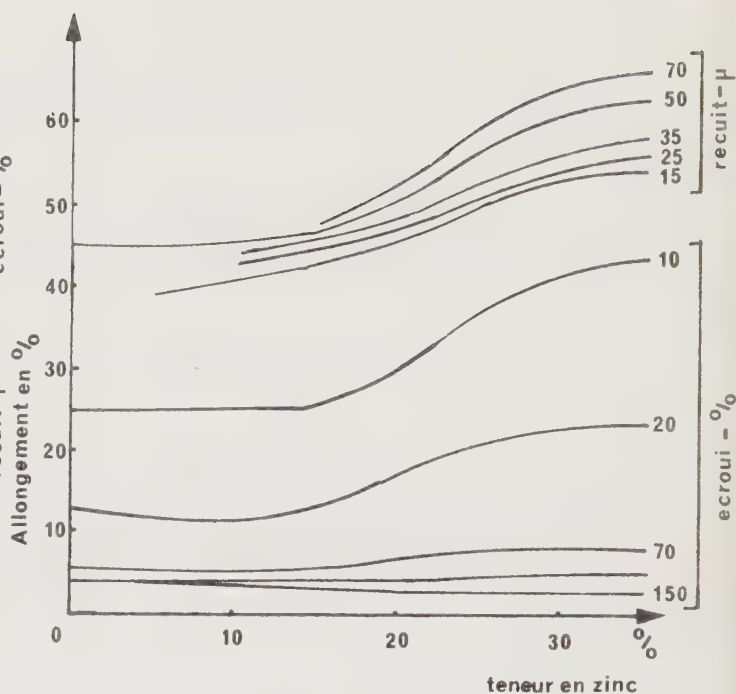


FIGURE 9

INFLUENCE DE LA TENEUR EN ZINC SUR
LES CARACTERISTIQUES MECANQUES DES LAITONS
SIMPLES, ECRUIS et RECUITS

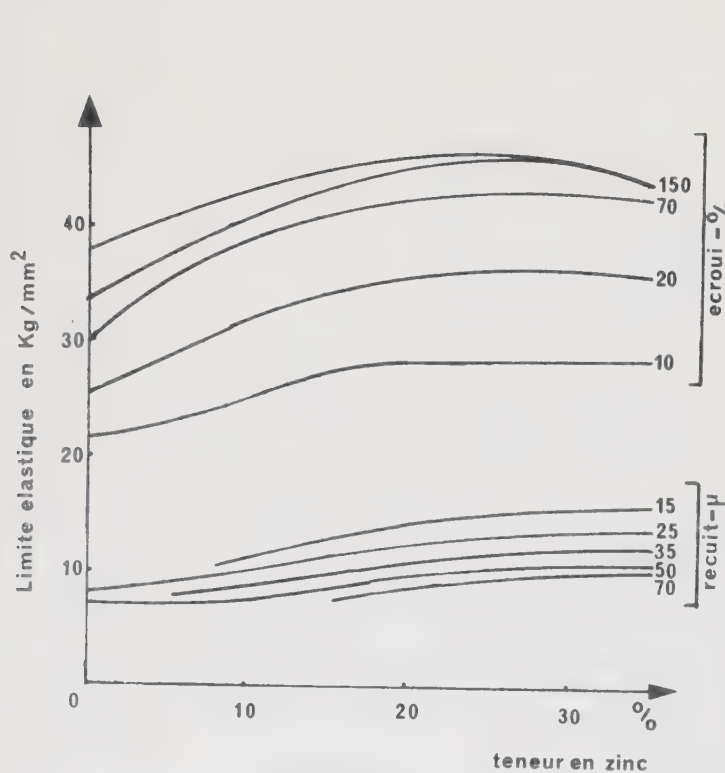


FIGURE 10

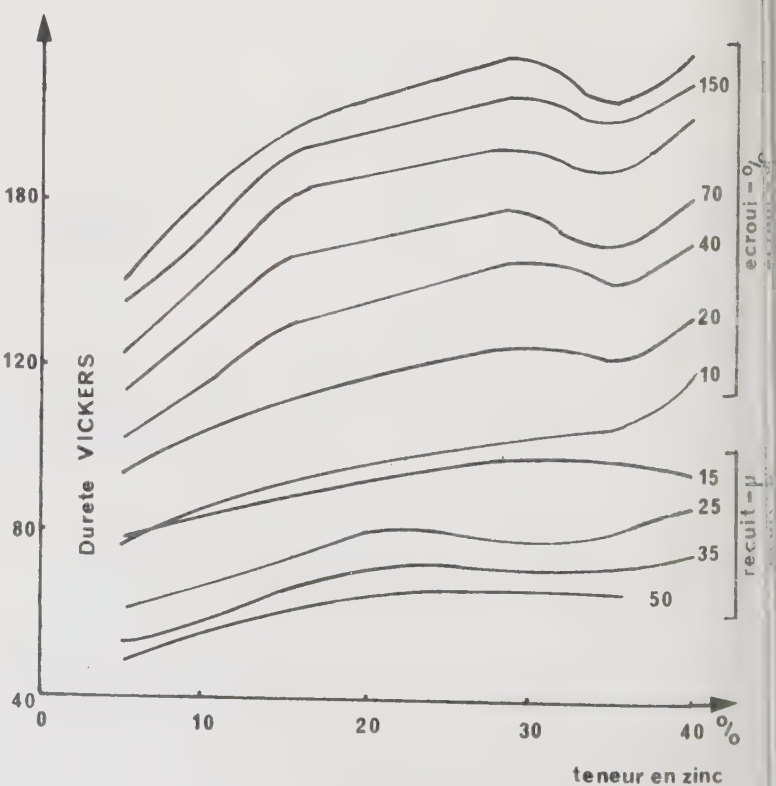


FIGURE 11

Du point de vue des propriétés mécaniques, la phase α est malléable à froid, et peut l'être à chaud à condition d'être exempte de plomb.

La résistance à la traction, la limite élastique, l'allongement et la dureté varient avec la teneur en zinc, comme le montrent les figures 8, 9, 10, 11, qui font en outre ressortir l'influence de l'écrouissage et à l'état recuit, de la grosseur de grain.

Les laitons constitués exclusivement de phase α sont appelés, d'une façon générale, laitons 1er titre.

Ils ont des applications très étendues en emboutissage. Leur propriété d'emboutissabilité est essentiellement liée à la dimension du grain.

En effet, la capacité de déformation est d'autant plus élevée que le grain est plus gros, mais une taille excessive des grains entraîne une rugosité plus ou moins importante, préjudiciable à l'aspect des pièces et dont l'élimination par polissage est difficile.

A titre d'exemple, le tableau 1 précise les divers emplois des laitons (30 à 36 % de zinc) en fonction de la grosseur de grain.

DIAMETRE NOMINAL DU GRAIN EN MICRON	UTILISATIONS
15	Emboutissage léger
25	Emboutissage léger avec bel aspect de surface
35	Emboutissage profond sur produits minces
50	Emboutissage courant
70	Repoussage
120	Repoussage ou emboutissage sur produits épais

TABLEAU 1

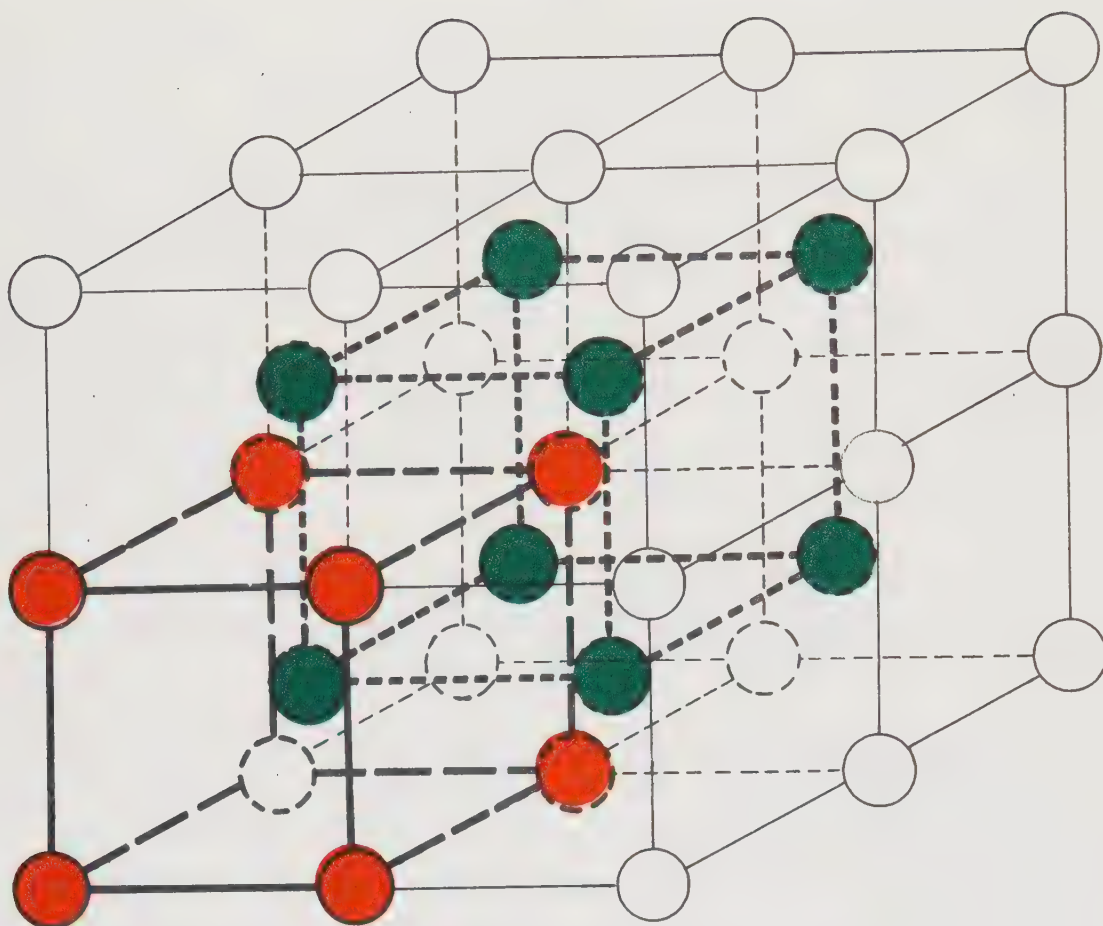
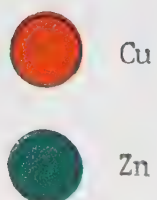


FIGURE 12 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA MAILLE β'



I - 2 - 2 - Domaine β' : de 48 % à 50 % de zinc

La phase β' est un composé électronique (composé de HUME-ROTHERY) de formule Cu_3Zn et de concentration électronique : $\frac{3}{2}$ (rapport du nombre d'électrons de valence au nombre d'atomes du corps $\frac{(1 \times 1) + (1 \times 2)}{2} = \frac{3}{2}$).

Ce composé cristallise dans le système cubique simple (structure type CaCl_2 ou L_2).

L'ensemble est formé de deux sous-réseaux équivalents, l'un de cuivre et l'autre de zinc (figure 12).

Nous avons mesuré le paramètre de la maille pour différentes teneurs en zinc (tableau 2). Celui-ci reste pratiquement constant (figure 13) et sa valeur est de 2.95 Å.

% Zn	Maille β'
45,75	2.9490
46,62	2.9502
47,45	2.9523
48,1	2.9539
49,71	2.9539

TABLEAU 2

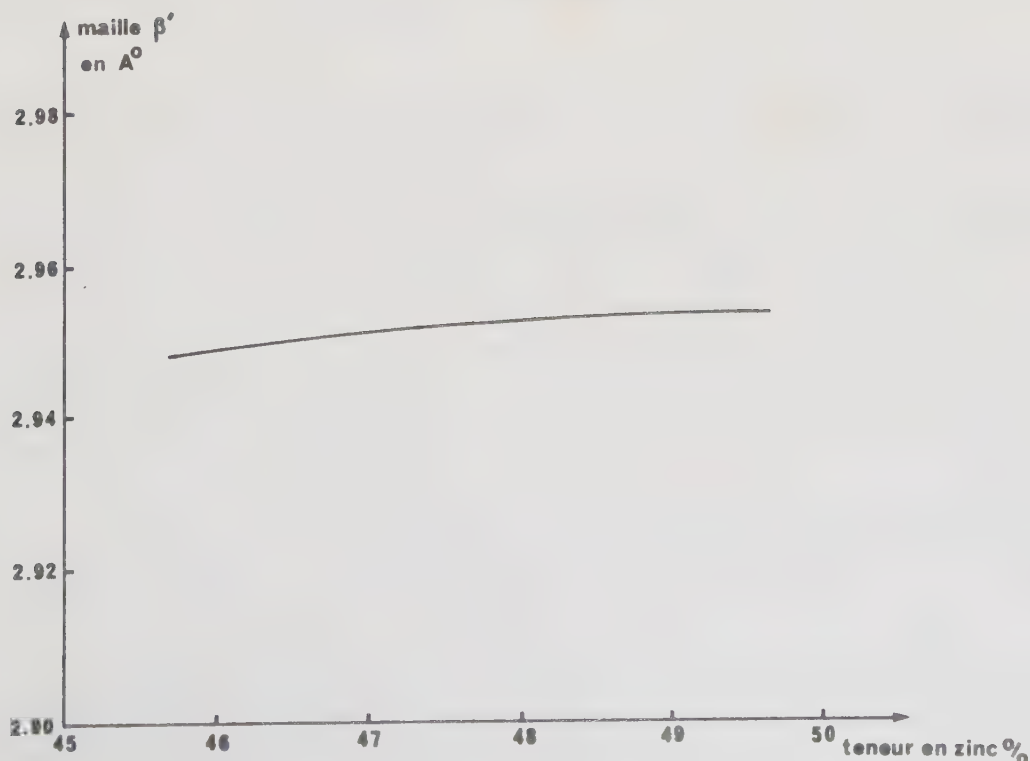


FIGURE 13 - EVOLUTION DE LA MAILLE β' EN FONCTION DE LA TENEUR EN ZINC

Les propriétés mécaniques de cette phase sont présentées par un tableau, qui permet la comparaison avec les caractéristiques d'un laiton α (tableau 3).

	Domaine α (UZ 30 - grain : 25 μ)	Domaine β'
Charge de rupture (R)	36 kg/mm ²	15 kg/mm ²
Allongement (A)	55 %	6 %
Dureté Vickers (sous 1 000 g)	78 Hv	180 Hv
Module d'élasticité	11 500 kg/mm ²	8 000 kg/mm ²

TABEAU 3

La phase β' ne peut être déformée à froid sans rupture rapide, car elle présente un caractère de fragilité, et pour cette raison, ces alliages ne sont pas élaborés au niveau industriel.

I - 2 - 3 - Domaine β : de 48 % à 50 % de zinc et $t > 470^\circ \text{C}$

La phase β cristallise dans le système cubique centré et son domaine s'élargit en fonction de la température (voir figure 1).

Elle est malléable et peut subir des déformations très importantes. La conception concernant l'évolution de cette phase au cours du refroidissement a évolué en fonction du temps.

- En 1911, CARPENTER (12) affirmait que le constituant β se décomposait au refroidissement en un mélange $\alpha + \gamma$ à 470°C .
- En 1925, les travaux de HUDSON, WEISS, MASING (13, 14, 15) démontraient que cette idée était fausse, car la transformation se produit dans les alliages $\alpha + \beta'$ à une température inférieure à celle des alliages $\beta' + \gamma$, ce qui exclut la présence d'un eutectoïde à 470°C .
- En 1944, RAYNOR (1) indique que la phase β est issue de la phase β' par une transition ordre - désordre.

D'autre part, de nombreuses publications antérieures ont confirmé ces résultats (16, 17, 18, 19, 20, 21, 22).

Ce n'est que récemment que ces derniers résultats ont été contesté par les propositions de différents auteurs :

- 1960 : transformation eutectoïde à 250°C - SHINODA et AMANO (6)
- 1961 : transformation sous fluage - PRESNYAKOV et STARIKOVA (7)

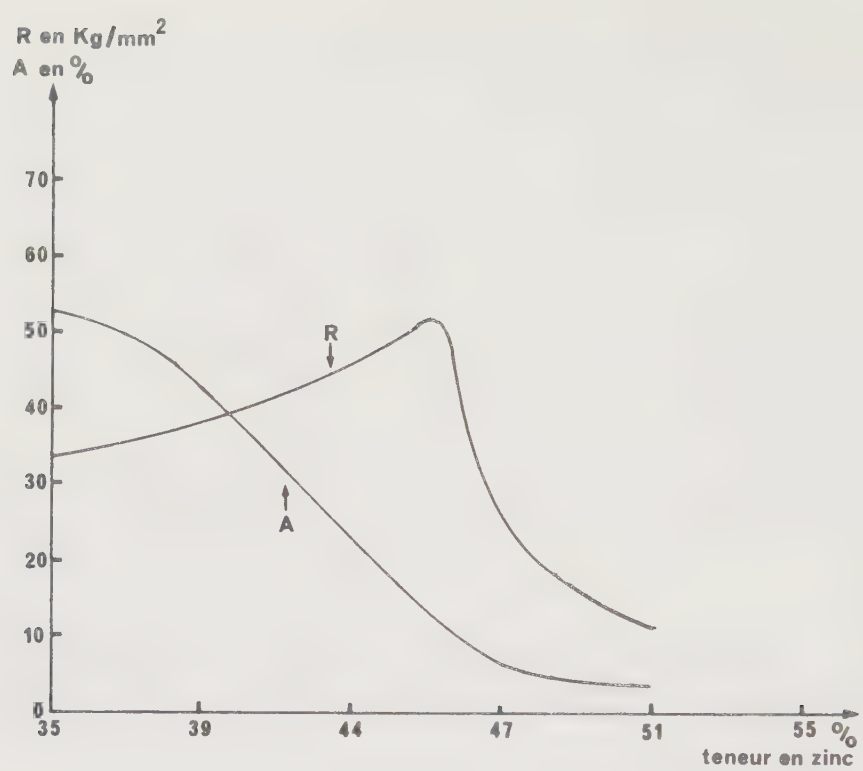


FIGURE 14 - RESISTANCE A LA TRACTION ET ALLONGEMENT DES LAITONS $\alpha + \beta'$ EN FONCTION DE LA TENEUR EN ZINC

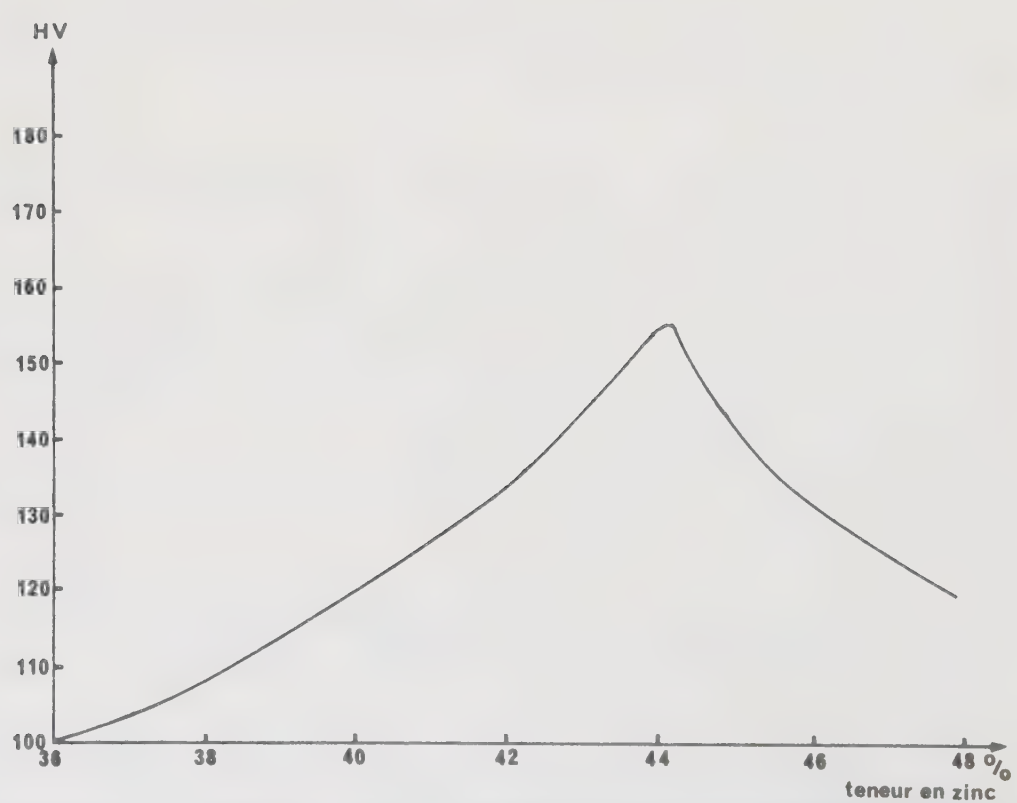


FIGURE 15 - DOMAINE $\alpha + \beta'$: DURETE VICKERS EN FONCTION DE LA TENEUR EN ZINC

- 1967 : transformation martensitique - POPS et MASSALSKI (8)
- 1976 : existence d'une phase ω - REYNAUD (9).

Le mécanisme de la transformation $\beta - \beta'$ sera étudié dans le chapitre III.

I - 2 - 4 - Domaine $\alpha + \beta'$: de 35 % à 48 % de zinc

La limite $\alpha / \alpha + \beta'$ (solubilité du zinc dans le cuivre) a été déterminée micrographiquement (23, 24, 25, 26) et par diffraction de rayons X (27, 28). Cependant, les résultats diffèrent considérablement.

Les travaux de BECK, SMITH, MAASE (29, 30) indiquent les limites obtenues par analyse micrographique dans le domaine 400 - 590° C. La première conclusion donnée par KONOBEVSKY (31) précise que la solubilité du zinc dans le cuivre croît de 32,5 % en atome de zinc à 902° C jusqu'à 39 % à 450° C, puis décroît avec la température.

Des mesures récentes faites par LIHL (32) montrent que la solubilité du zinc dans le cuivre en dessous de 400° C est considérablement abaissée par rapport à celle du diagramme d'équilibre établi par RAYNOR (figure 1).

Ces alliages biphasés ($\alpha + \beta'$) appelés couramment laitons 2ème titre sont très utilisés dans l'industrie horlogère, notamment les nuances UZ 39 (39 % de zinc) et UZ 40 (40 % de zinc).

A la température ambiante, les propriétés de ces laitons varient avec la quantité relative des deux phases.

La résistance à la traction, la dureté, présentent un maximum, tandis que l'allongement et la résilience diminuent (figures 14 et 15).

Les applications de ces alliages résultent de leur excellent usinabilité et essentiellement de la bonne malléabilité à chaud de la phase β .

Par échauffement, on peut passer dans le domaine d'homogénéité β , ce qui rend possible l'extrusion, le laminage et le forgeage à chaud.

Ces alliages ne sont fabriqués industriellement que jusqu'à la teneur de 45 % de zinc.

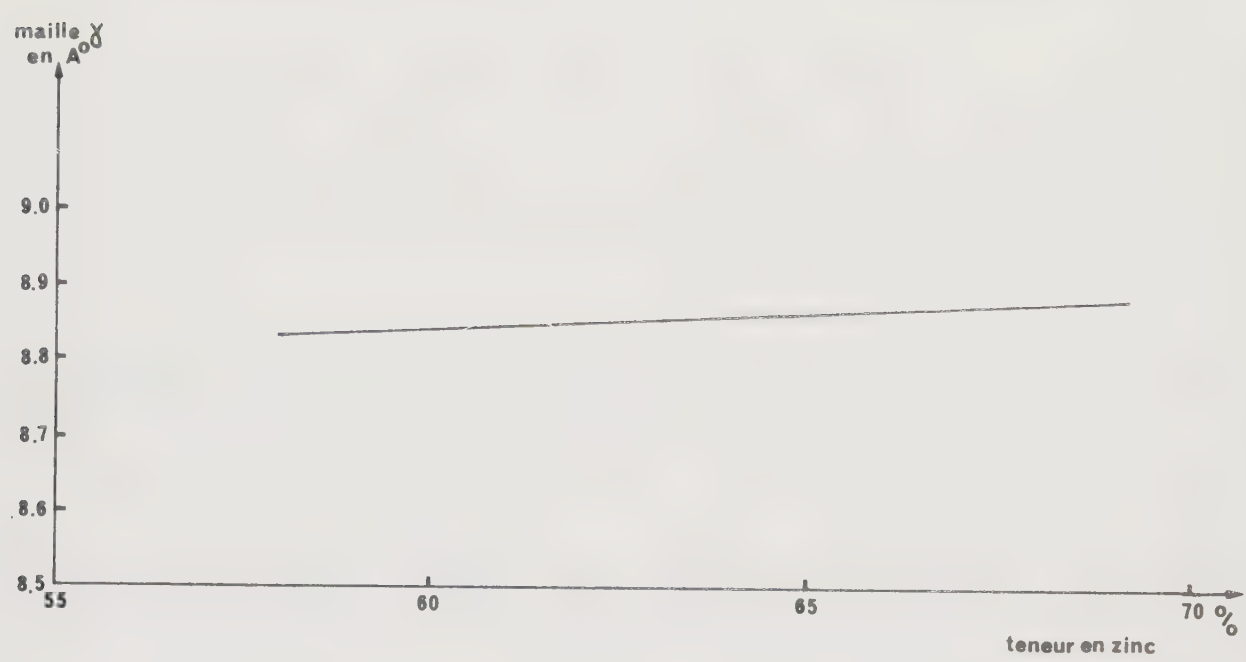


FIGURE 16 - VARIATION DE LA MAILLE γ EN FONCTION DE LA TENEUR EN ZINC D'APRES CHIPMAN et WARREN.

I - 2 - 5 - Domaine γ : de 59 % à 68 % de zinc

Le composé γ est également un composé électronique de formule

$$\text{Cu}_5 \text{Zn}_8 \text{ et de concentration électronique } \frac{21}{13} \frac{e}{a} = \frac{(5 \times 1) + (8 \times 2)}{8 + 5} = \frac{21}{13}$$

La structure est cubique complexe (symétrie D_{8_2}) et la valeur moyenne de la maille est de 8.85 Å.

Le paramètre de la maille a été mesuré par CHIPMAN et WARREN (33) (tableau 4).

% de Zn en poids	Maille γ en Å
57,93	8.836
59,04	8.845
60,57	8.854
61,8	8.854
64,73	8.872
64,93	8.871
69,29	8.891

TABLEAU 4

Il varie linéairement avec la teneur en zinc (figure 16). Cette maille contient 52 atomes et elle peut être constituée à partir de 27 mailles de laiton β' et création de deux lacunes (figures 17 et 18).

Ce composé n'a pas les caractéristiques de l'état métallique, car il est extrêmement fragile (dureté de l'ordre de 500 Vickers sous une charge de 1 000 g - conductibilité thermique : $0,17 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{cm.s.}^\circ\text{C}$).

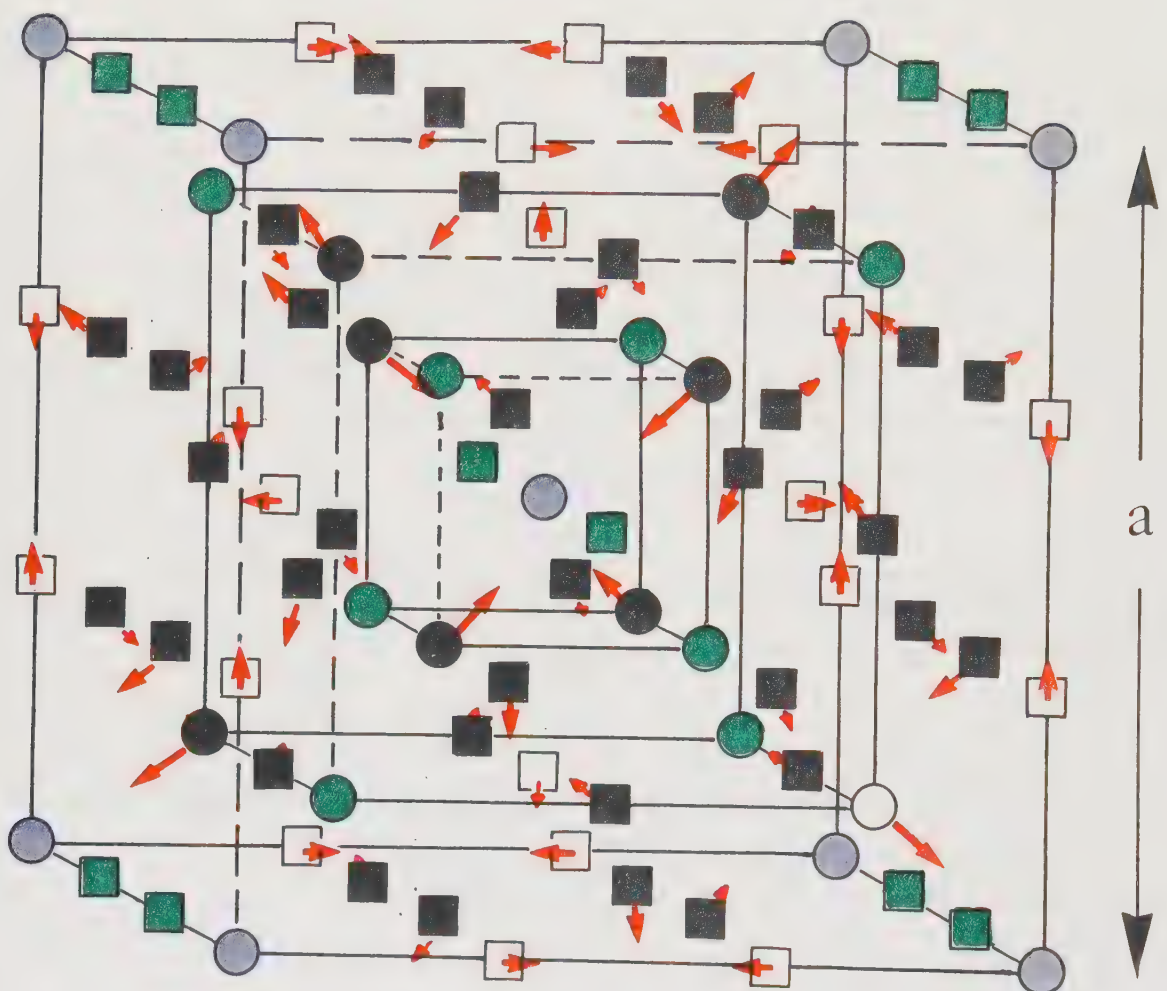


FIGURE 17 - CONSTRUCTION DE LA MAILLE DE LAITON γ A PARTIR DE 27 MAILLES C C DE LAITON β'

Déplacement des atomes au cours du réarrangement

● Atomes présents dans la figure 17 et qui manquent dans la figure 18

■ ● Atomes dont la position reste inchangée.

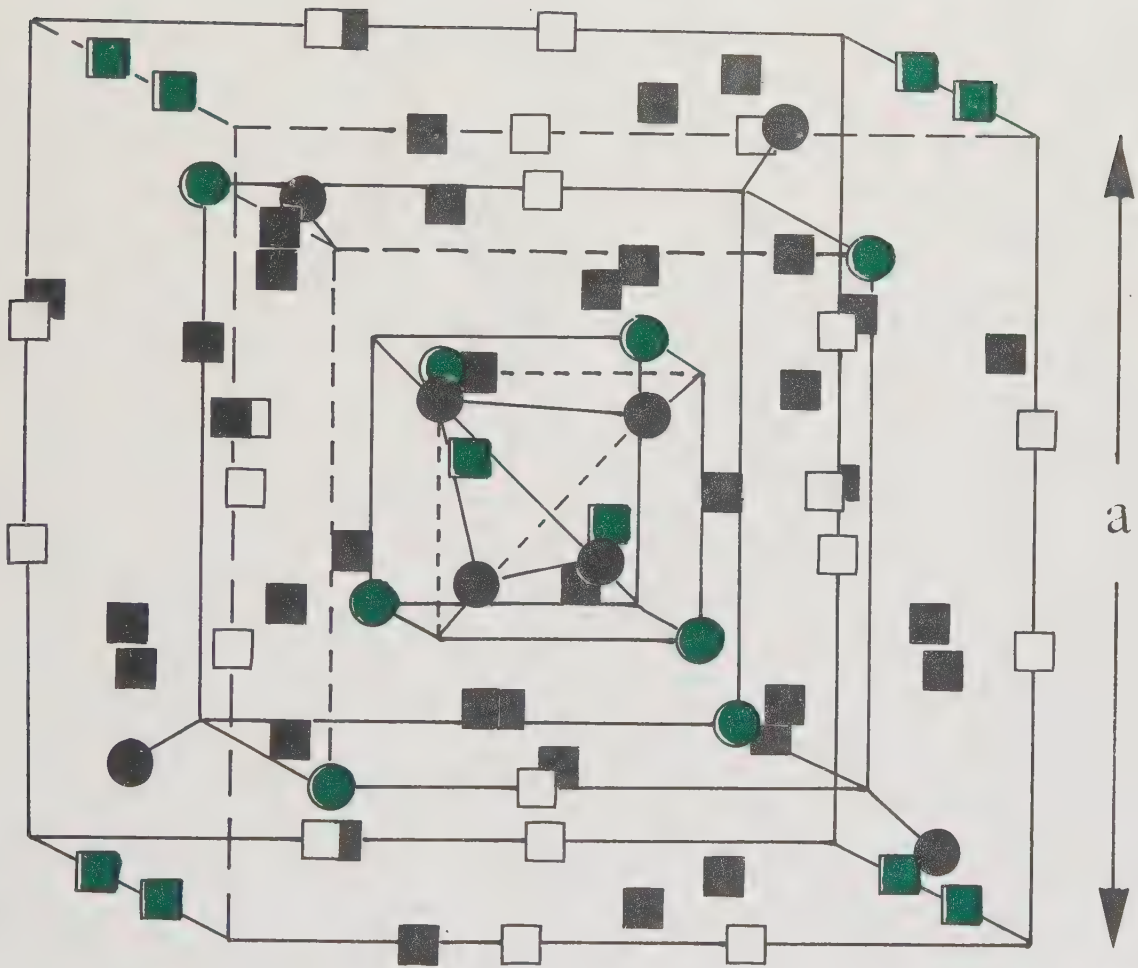


FIGURE 18 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA MAILLE DE LAITON γ



FIGURE 19 - ALLIAGES : $\beta' + \gamma$: EVOLUTION DE LA DURETE EN
FONCTION DE LA TENEUR EN ZINC

I - 2 - 6 - Domaine $\beta' + \gamma$: de 50 % à 59 % de zinc

Les propriétés de ces alliages sont très mal connues, car ils présentent d'énormes difficultés d'usinage en raison de leur très grande fragilité.

La dureté est proportionnelle à la quantité de phase γ (tableau 5 - figure 19).

% Zn en poids	Hv sous 1 000 g
50,18	125
51,23	145
53,85	240
55,91	325
58,32	395
60	500

TABLEAU 5

I - 3 - INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION

I - 3 - 1 - Addition d'un élément étranger

L'addition d'un élément étranger peut modifier les propriétés mécaniques de l'alliage considéré selon la nature de cet élément.

Il existe trois cas possibles :

- a) L'élément reste insoluble et conserve ses propriétés : c'est le cas du plomb. Celui-ci apparaît sur les micrographies sous forme de globules.

Il diminue les caractéristiques mécaniques et l'effet de l'addition est plus marqué en température.

Cependant, il améliore l'usinabilité, qui est précieuse dans le cas du laiton de décolletage (UZ 39 Pb₂) et permet de donner aux produits un aspect brillant après finissage mécanique.

- b) L'élément forme une solution solide, qui lui est propre ou une combinaison : c'est le cas de l'étain et du magnésium.

Dans ces cas précis, les propriétés mécaniques décroissent, mais la résistance à la corrosion est considérablement augmentée.

- c) L'élément entre en solution dans les constituants α ou β' : c'est le cas du silicium, aluminium, fer, manganèse, cobalt, nickel.

Considérons un laiton UZ 30 (phase α pure).

Si l'on substitue à 1 % de zinc, 1 % de silicium, le laiton obtenu présente une micrographie où l'on relève la présence de deux constituants α et β' dans une proportion telle qu'elle correspond à un laiton UZ 39 (39 % de zinc).

Ainsi le titre apparent est très différent du titre réel. Cette propriété particulière a nécessité l'emploi d'un titre fictif.

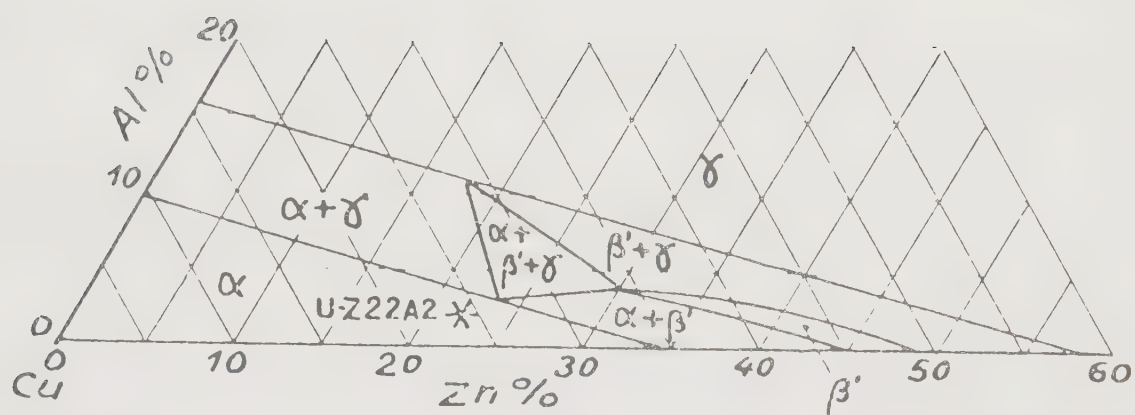


FIGURE 20 - DIAGRAMME D'EQUILIBRE Cu - Zn - Al

I - 3 - 2 - Définition du titre fictif

Le titre fictif d'un alliage ternaire, quaternaire ... composé en l'occurrence de cuivre et de zinc et d'un ou de plusieurs éléments d'addition est le titre de l'alliage binaire cuivre - zinc qui présente la même composition structurale que lui.

On définit également un coefficient d'équivalence (K) qui est le pourcentage de zinc auquel se substitue 1 % d'un élément déterminé.

K < 1	K > 1
Ni = -1,2	Sn = 2
Co = -1	Al = 6
Pb = 0	Si = 10
Mn = 0,5	
Cd = 0,7	
Fe = 0,9	

Le silicium et l'aluminium ont un coefficient d'équivalence très important. Les laitons qui contiennent un de ces éléments possèdent un titre fictif très supérieur au titre réel.

A titre d'exemple, le diagramme ternaire partiel Cu - Zn - Al de la figure 20 fait ressortir la grande influence de l'aluminium sur la structure des laitons.

Par contre le fer, le cadmium, le manganèse, dont les coefficients sont faibles, n'ont pratiquement pas d'influence.

Le nickel, le cobalt (coefficients négatifs) donnent des titres fictifs inférieurs au titre réel.

I - 3 - 3 - Calcul du titre fictif

Soit :	T	:	Titre réel
	T_f	:	Titre fictif
	A	:	Teneur en cuivre
	B	:	Teneur en zinc
	I	:	Teneur en élément insoluble dans l'alliage ou formant un composé défini
	E	:	Teneur en un élément soluble dans l'alliage, de coefficient d'équivalence (K).

On a les relations :

$$T = \frac{A}{A + B + I + \Sigma E} \times 100$$

$$T_f = \frac{A}{A + B + I + \Sigma KE} \times 100$$

$$\text{D'où : } \frac{T - T_f}{T_f} \times 100 = \Sigma KE - \Sigma E$$

Ainsi, à partir du titre fictif, il est possible de déterminer les propriétés mécaniques d'un alliage cuivre - zinc, contenant une ou plusieurs impuretés, par comparaison aux laitons purs.

CHAPITRE II

APPAREILLAGES ET METHODES D'EXAMEN

CHAPITRE II

APPAREILLAGES ET METHODES D'EXAMEN

II - 1 - LES ECHANTILLONS

La série d'échantillons utilisée (tableau 6) a été élaborée, à partir de cuivre et de zinc électrolytiques, au CENTRE TECHNIQUE DE LA FONDERIE (CETIF),

Les échantillons portent comme repère la teneur nominale en cuivre. L'analyse chimique du cuivre est effectuée par électrolyte, le zinc est obtenu par différence.

ECHANTILLON	% Cu	% Zn	ECHANTILLON	% Cu	% Zn
650	65,23	34,77	496	49,82	50,18
638	63,91	36,09	484	48,77	51,23
626	63,09	36,91	472	47,49	52,51
614	61,7	38,3	460	46,15	53,85
602	60,82	39,18	448	44,83	55,17
590	59,68	40,32	436	44,09	55,91
578	58,17	41,83	424	43,09	56,91
566	56,75	43,25	412	41,68	58,32
554	55,53	44,47	400	40,76	59,24
542	54,25	45,75	388	39,84	60,16
530	52,93	47,07	338	33,73	66,27
520	51,90	48,1			
508	50,79	49,21			

TABLEAU 6

Au cours de cette étude, la teneur en pourcentage d'un élément est toujours exprimée en pourcentage en poids.

II - 2 - ETUDE MICROGRAPHIQUE DE LA REPARTITION DES PHASES α , β' , γ

II - 2 - 1 - Préparation des échantillons

La préparation des échantillons comporte deux étapes :

- le polissage
- l'attaque

Le polissage est effectué sur disques diamantés et en s'efforçant de maintenir parfaitement plane la surface observée. On obtient un poli miroir sur lequel on peut déjà effectuer des observations au microscope optique (inclusions).

Après polissage, l'échantillon est dégraissé en milieu trichloro-éthylène par ultra-sons, puis attaqué par les solutions corrosives.

L'attaque permet la différenciation des constituants ainsi que la mise en évidence de la structure de l'alliage.

Les joints de grains qui correspondent à une imperfection de surface, c'est-à-dire à la jonction imparfaite de deux réseaux cristallins voisins et d'orientation légèrement différente, sont plus facilement attaqués par les réactifs et apparaissent donc plus foncés.

Le réactif d'attaque utilisé pour révéler la phase α est le chlorure cuivrique en milieu ammoniacal ($\text{Cu Cl}_2, x \text{ NH}_3$).

La solution est déposée sur un coton, puis appliquée sur la surface polie pendant une durée de 10 secondes environ.

L'échantillon est ensuite lavé à l'eau, puis à l'alcool éthylique, et enfin séché à l'air chaud.

Il est possible d'utiliser d'autres réactifs tels que le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{ S}_2 \text{ O}_8$ avec une durée d'attaque de une minute environ.

Pour révéler les phases β' et γ , le réactif d'attaque est le chlorure ferrique (Fe Cl_3) en milieu acide.

L'attaque est effectuée par immersion de l'échantillon dans le réactif.

II - 2 - 2 - Préparation des réactifs

- Persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$

100 g de persulfate d'ammonium dans un litre d'eau q.s.p.

- Chlorure ferrique en milieu acide (Fe Cl_3)

35 g de chlorure ferrique cristallisé, dissous dans 250 g d'acide chlorhydrique et additionné d'un litre d'alcool éthylique à 95° C.

- Chlorure cuivrique en milieu ammoniacal $(\text{Cu Cl}_2, x \text{NH}_3)$

5 g de chlorure cuivrique dans 100 cm³ d'eau, puis addition d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.

II - 3 - ANALYSE PAR THERMORESISTIVITE

II - 3 - 1 - Rappel

La mesure de résistivité revient à une mesure de résistance, car cette méthode est basée sur l'application de la loi d'Ohm :

$$R = \rho \times \frac{l}{s} \quad \begin{array}{l} l \text{ en cm} \\ s \text{ en cm}^2 \end{array} \quad \rho \text{ en } \Omega\text{cm}^2/\text{cm}$$

La résistivité apparaît comme la somme de trois facteurs :

ρ_1 : résistivité due à l'agitation thermique

ρ_2 : résistivité due aux impuretés

ρ_3 : résistivité due aux imperfections du réseau.

Suivant la gamme des températures utilisées, certaines composantes de la résistivité prédominent :

- Pour les basses températures, l'agitation thermique diminue au fur et à mesure que l'on s'approche du zéro absolu et par conséquent ρ_1 devient négligeable devant ρ_2 et ρ_3 .
- Pour les hautes températures, c'est ρ_1 qui devient prédominant à mesure que la température s'élève.

II - 3 - 2 - Montage utilisé

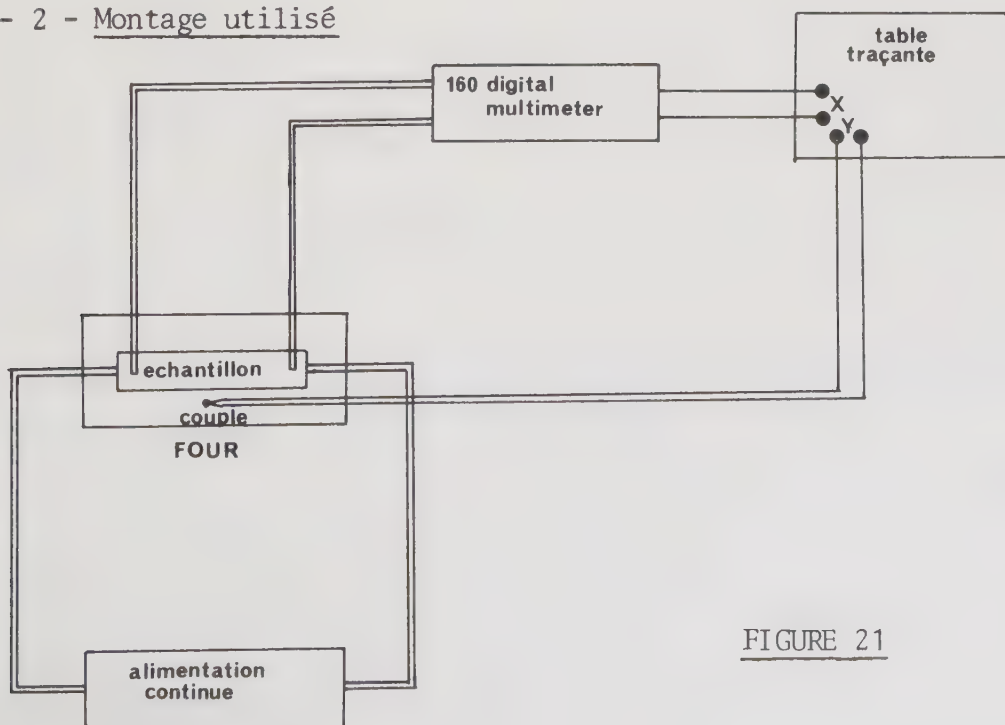


FIGURE 21

II - 3 - 3 - Principe de mesure

Les échantillons utilisés sont taillés en forme de cylindre ($l = 70 \text{ mm}$, $\varnothing = 5 \text{ mm}$). L'éprouvette est alimentée par un courant continu (alimentation FONTAINE de 0 à 3 A), puis la chute de tension due à la résistivité est mesurée en deux points de l'échantillon (figure 21).

En ce qui concerne les mesures à des températures supérieures à la température ambiante, l'éprouvette est placée à l'intérieur d'un four. Pour les basses températures, l'ensemble est plongé dans un vase Dewar qui contient de l'azote liquide.

La valeur de la tension est lue directement à l'aide d'un millivoltmètre électronique à affichage numérique (160 Digital Multimeter). Cet appareil possède une sortie amplificatrice avec gain de 1 000. Le signal qui est obtenu à la sortie de l'éprouvette de quelques microvolts peut être transformé en millivolts.

Un couple chromel/alumel situé vers le centre de l'éprouvette permet de suivre l'évolution de la température.

A l'aide d'une table traçante XY, les variations de la résistance sont enregistrées en fonction de la température. D'après ces courbes, il est facile de déduire les variations de la résistivité en fonction de la température.

Les difficultés de cette méthode résident dans la réalisation des contacts. Il n'est pas possible d'utiliser des soudures ou des brasures, qui induisent des forces électromotrices parasites par la formation de thermocouples.

Nous avons donc jugé préférable de sertir les fils de cuivre ($\varnothing = 2,5 \text{ mm}$) dans l'éprouvette.

Dans ces conditions, les résultats obtenus sont reproductibles et conformes aux valeurs données dans la littérature.

Voici, par exemple, les résultats concernant le cuivre électrolytique (Cu/a₁) :

- Valeur de ρ à 20° C donnée par la littérature :

$$\rho = 1,72 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2/\text{cm}$$

- Valeur obtenue avec le montage proposé :

$$\rho = 1,71 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2/\text{cm}$$

Laiton β' (UZ 50) : l = 40 - $\emptyset = 0,5$ - I = 2,9

Lecture sur le millivoltmètre : 240,5 μV

$$\rho = 4,07 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2/\text{cm}$$

La précision des mesures est de l'ordre de : $0,01 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2/\text{cm}$.

II - 4 - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

II - 4 - 1 - Principe

On chauffe (ou refroidit) échantillon et étalon à la même vitesse, si bien que la différence de température entre les deux reste pratiquement constante et très petite si leur capacité calorifique et leur conductibilité thermique sont semblables.

La courbe enregistrée $\Delta T = f(T)$ devrait être parallèle à l'axe des températures ; en pratique, elle est toujours légèrement inclinée par suite d'une différence de diffusibilité thermique entre échantillon et étalon.

La différence s'accroît rapidement dès que l'échantillon est le siège d'un effet thermique.

II - 4 - 2 - Dispositif et principe de mesure

L'appareil utilisé est un microanalyseur thermique différentiel BDL M 1.

La sonde est constituée par trois thermocouples identiques (Platine1) disposés à l'intérieur d'une chambre cylindrique en platine, placée au sommet d'une colonne en matière réfractaire (figure 22).

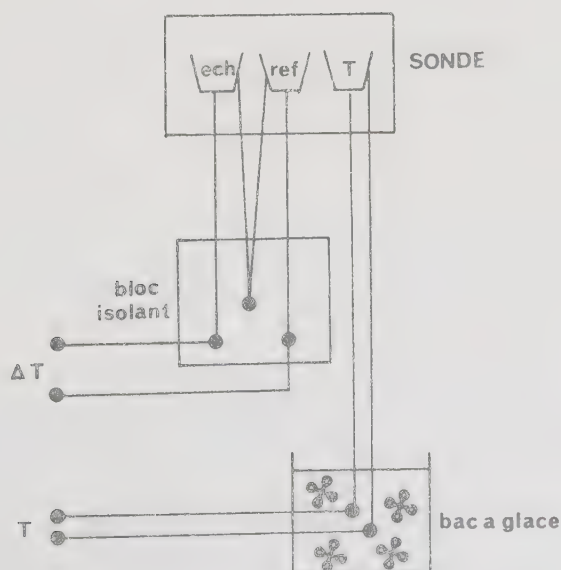


FIGURE 22

L'ensemble de la sonde (chambre et colonne) est protégé par une gaine étanche en alumine frittée.

Chaque thermocouple est constitué par un petit creuset en platine auquel sont soudés les fils (+) et (-).

Une chemise porte-échantillon amovible en platine également et munie d'un couvercle est logée à l'intérieur du creuset.

Les deux thermocouples destinés à la mesure de ΔT sont montés en opposition, la référence étant du cuivre électrolytique en poudre. Le troisième couple, utilisé pour la mesure de la température (T) est monté sur un circuit à deux soudures froides placées dans un bac à glace.

Afin d'éviter la formation d'oxyde de zinc, l'atmosphère de la sonde est conditionnée.

Au début de l'expérience, on effectue une purge par l'azote, rendu anhydre par passage dans une solution d'acide sulfurique concentré, puis un léger débit est maintenu durant toute la durée de l'expérience (quelques cc/mm).

Le four utilisé possède une faible inertie et sa puissance est de 500 W sous 127 V.

La méthode d'analyse thermique différentielle présente un caractère dynamique. A priori, la température de l'échantillon doit varier lentement pour obtenir à chaque instant un état thermodynamiquement stable. Toutefois, si on se place dans ces conditions, la transformation serait étalée sur un temps très long et la différence de température entre échantillon et étalon serait très petite.

Il est donc nécessaire d'utiliser une vitesse de chauffage suffisamment grande ; celle que nous avons utilisée correspond à une vitesse de 600°C/h .

Le pointé de la température (T) s'effectue avec un voltmètre classique.

En ce qui concerne l'enregistrement ΔT , le niveau des signaux détectables utilement par la sonde est de l'ordre du microvolt.

L'enregistrement de tels signaux demeure un problème délicat. Il est nécessaire d'utiliser un amplificateur électronique (gain de 1 000). La variation de la température étant linéaire en fonction du temps (t), le signal amplifié est envoyé sur une table traçante $x = f(t)$ et l'obtention des courbes $\Delta T = f(t)$ est immédiate.

A titre d'exemple, nous donnons une courbe obtenue par cette méthode (figure 23).

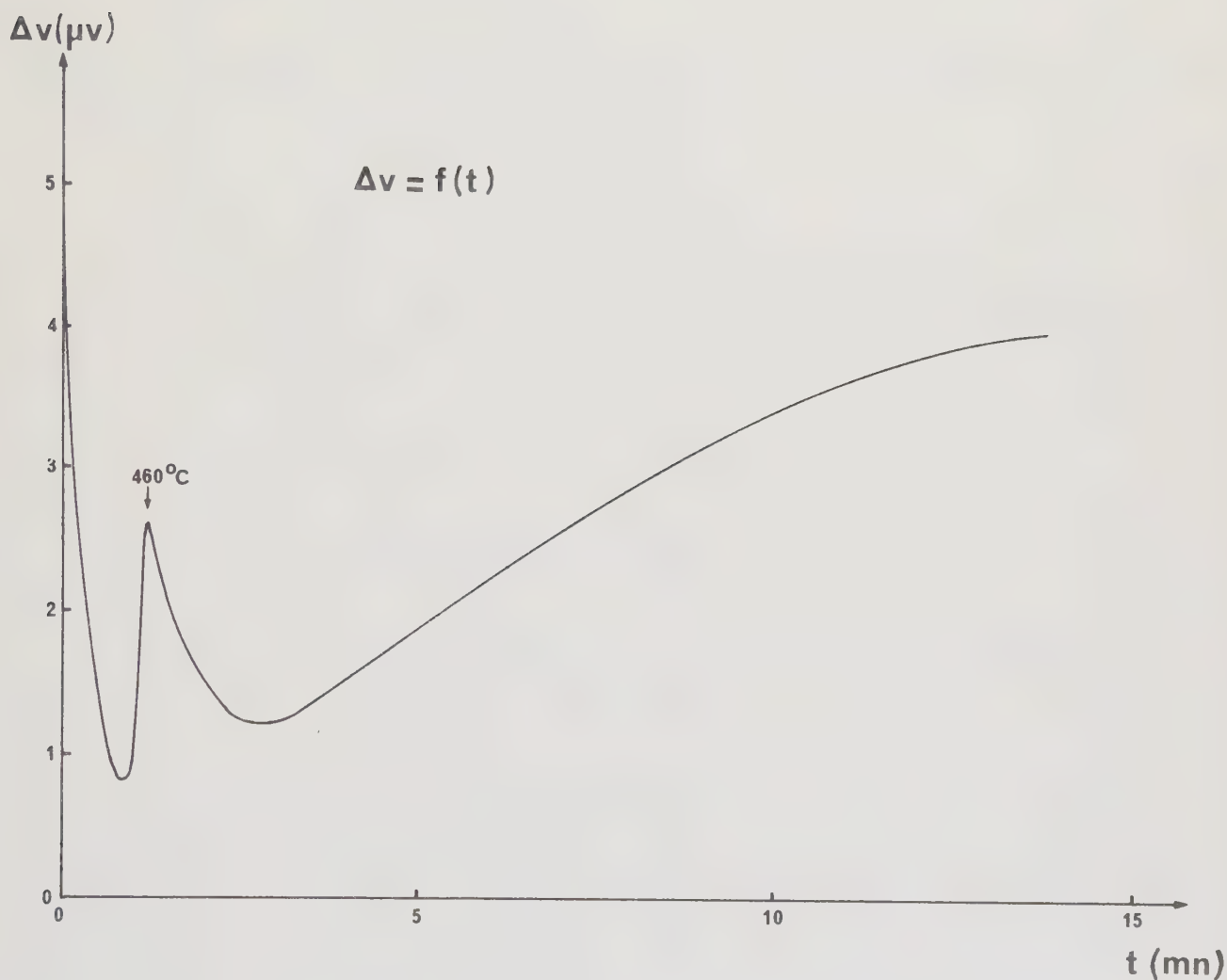


FIGURE 23 - COURBE A T D : LAITON β'
AU REFROIDISSEMENT

II - 5 - ANALYSE DILATOMETRIQUE

Elle consiste à étudier les variations de longueur d'une éprouvette métallique en fonction de la température.

Si une transformation se produit à une certaine température, il en résulte en général un changement de dimensions, ainsi qu'une variation du coefficient de dilatation du métal et une anomalie apparaît sur la courbe.

II - 5 - 1 - Appareillage utilisé

Il s'agit d'un appareil original mis au point au CETEHOR et que nous décrirons avec quelques détails.

L'appareil comprend :

- 1 - Un four de chauffe fixe à réglage automatique, qui permet d'imposer une programmation de la température à l'éprouvette (figure 24).

Ce four est placé en position verticale.

- 2 - Un dispositif de mesure (figure 25).

La partie qui est introduite dans le four est constituée par trois tubes de quartz, solidaires d'une platine.

Le premier tube reçoit un échantillon de nickel pur dans lequel est fixé un couple chromel/alumel afin de donner une référence température. Le second contient l'échantillon étalon, qui est constitué par une éprouvette de cuivre de 5 mm de diamètre et 80 mm de long. Le dernier tube est destiné aux échantillons à analyser, dont la forme est cylindrique, 5 mm de diamètre, et de longueur variable entre 50 et 70 mm suivant la teneur en zinc.

Deux tiges de quartz de mêmes dimensions reposant successivement sur l'étalon et sur l'échantillon à analyser jouent le rôle de poussoirs. Une tête de mesure, formée de deux capteurs à transformateur différentiel, s'adapte sur la platine et l'axe des capteurs est positionné sur l'extrémité des poussoirs.

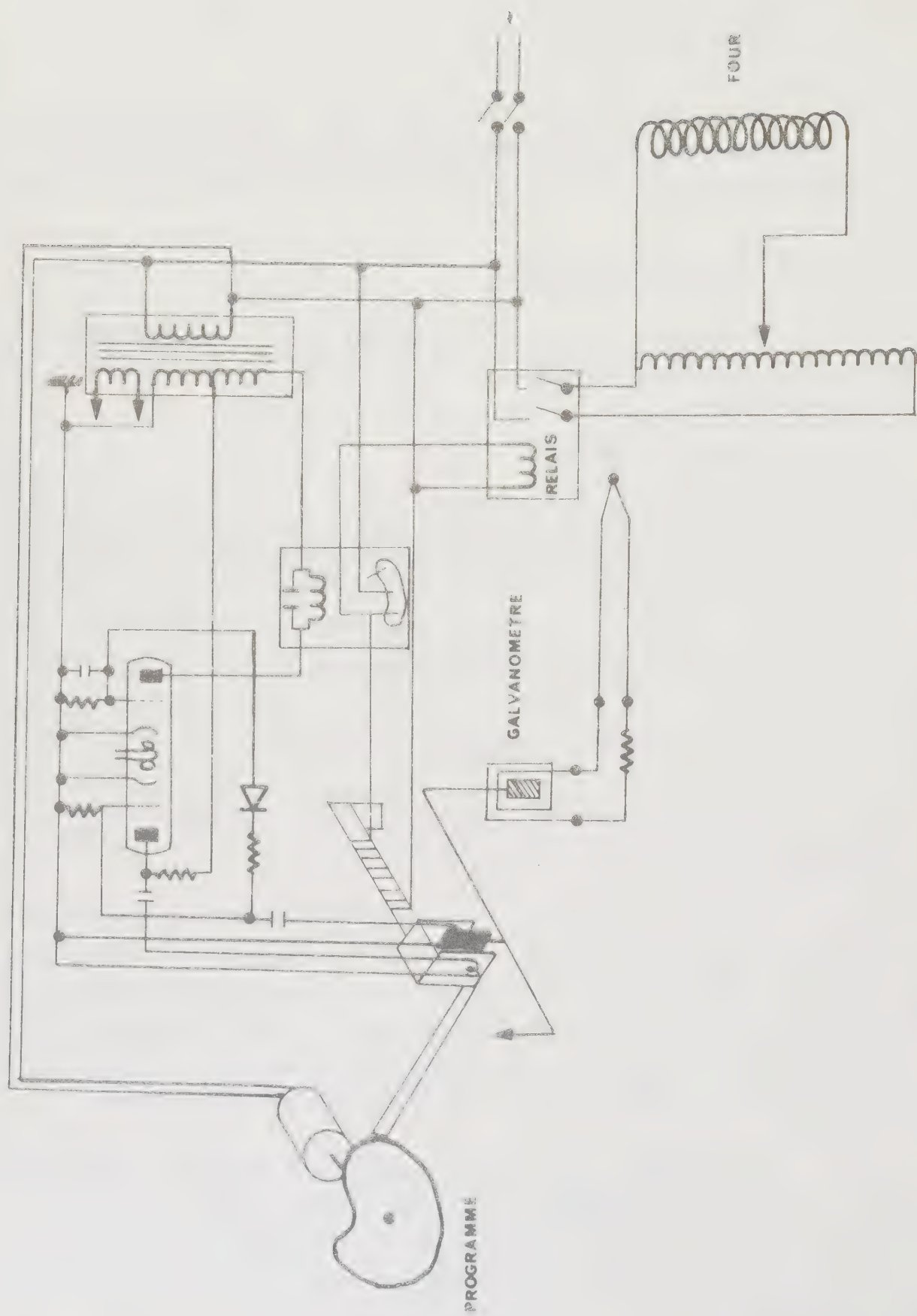


FIGURE 24 - DISPOSITIF DE CHAUFFAGE ET DE REGULATION DU FOUR

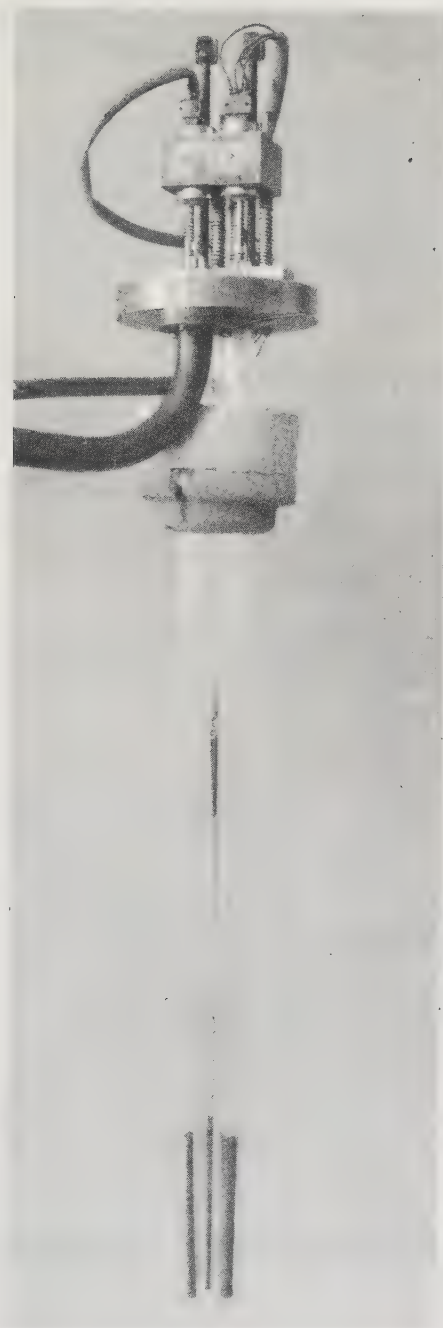


FIGURE 25 - DISPOSITIF DE MESURE

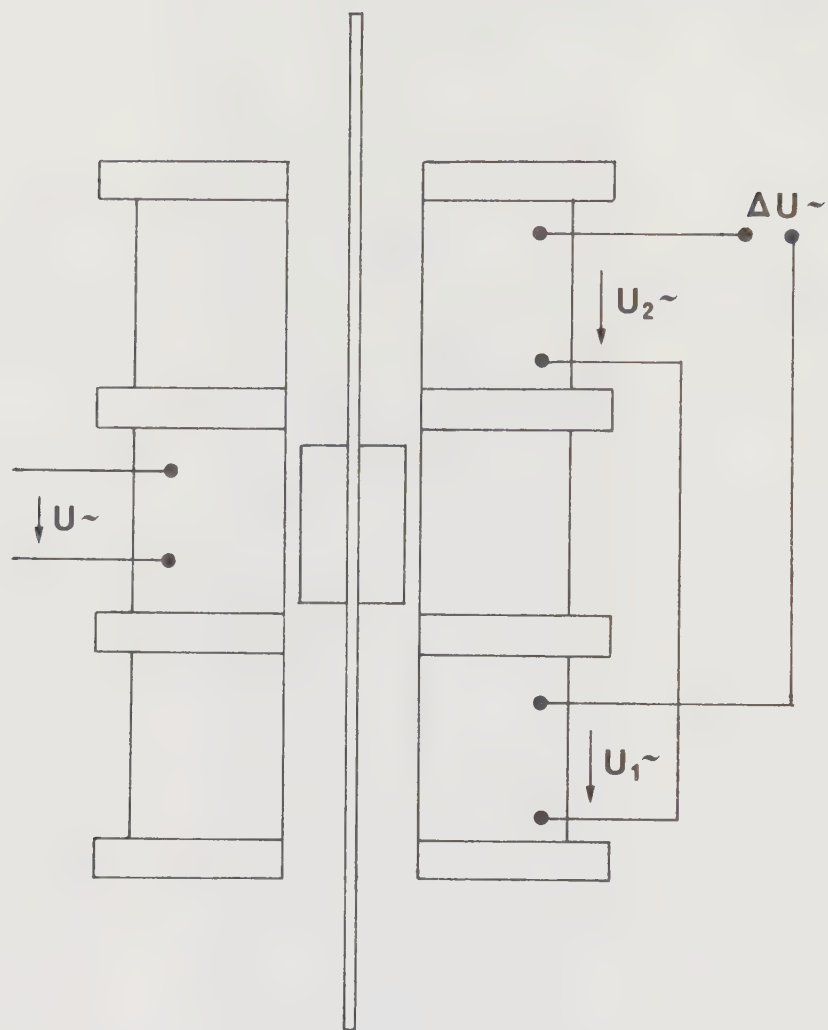


FIGURE 26 - CAPTEUR DE DEPLACEMENT A TRANSFORMATEUR DIFFERENTIEL

II - 5 - 2 - Description et fonctionnement d'un capteur de déplacement

Un capteur de déplacement par transformateur différentiel est composé d'une bobine en matière isolante comprenant trois enroulements (figure 26) : un enroulement primaire central et deux enroulements secondaires, symétriques de part et d'autre de l'enroulement primaire.

Un noyau de fer pur, fer ARMCO, passe par la partie centrale. Le primaire alimenté par une tension alternative V produit dans les secondaires S_1 et S_2 des tensions alternatives V_1 et V_2 que l'on monte en opposition.

Le signal résultant est alors $\Delta V = V_1 - V_2$. Le noyau étant en partie centrale, $V_1 = V_2$ et $\Delta V = 0$. Tout déplacement du noyau modifie le couplage magnétique du primaire avec les secondaires. Il en résulte une variation de ΔV .

Ces capteurs sont assez sensibles, car un déplacement du noyau de 1 micron permet d'obtenir une tension de 1 mV.

II - 5 - 3 - Dilatométrie absolue

Seul le capteur positionné sur la tige quartz reposant sur l'échantillon à étudier, est utilisé. Le signal obtenu est envoyé dans un enregistreur CIMATIC.M 100 dont la sensibilité maximum est de 0,2 mV/cm.

Ainsi, les variations de longueur de l'échantillon sont enregistrées directement en fonction de la température.

Le coefficient de dilatation moyen entre deux températures θ_1 et θ_2 est :

$$(\alpha_m)_{\theta_1}^{\theta_2} = \frac{L_2 - L_1}{L_1 (\theta_2 - \theta_1)}$$

Nous avons enregistré les variations de longueur dans le cas d'une éprouvette de cuivre électrolytique (Cu/a₁) (figure 27) :

$$L = 80 \text{ mm}$$

$$S_x = 25 \text{ mV/cm}$$

$$S_y = 1 \text{ mV/cm}$$

D'après la courbe obtenue, le coefficient moyen de dilatation entre 20° C et 500° C est de :

$$(\alpha_m)_{20}^{500} = \frac{1}{80 \times 10^{-3}} \times \frac{25 \times 27,2 \times 10^{-6}}{500 - 20} = 17,70 \times 10^{-6}$$

Valeur de $(\alpha_m)_{20}^{500}$ donnée dans la littérature :

$$(\alpha_m)_{20}^{500} = 17,6 \times 10^{-6}$$

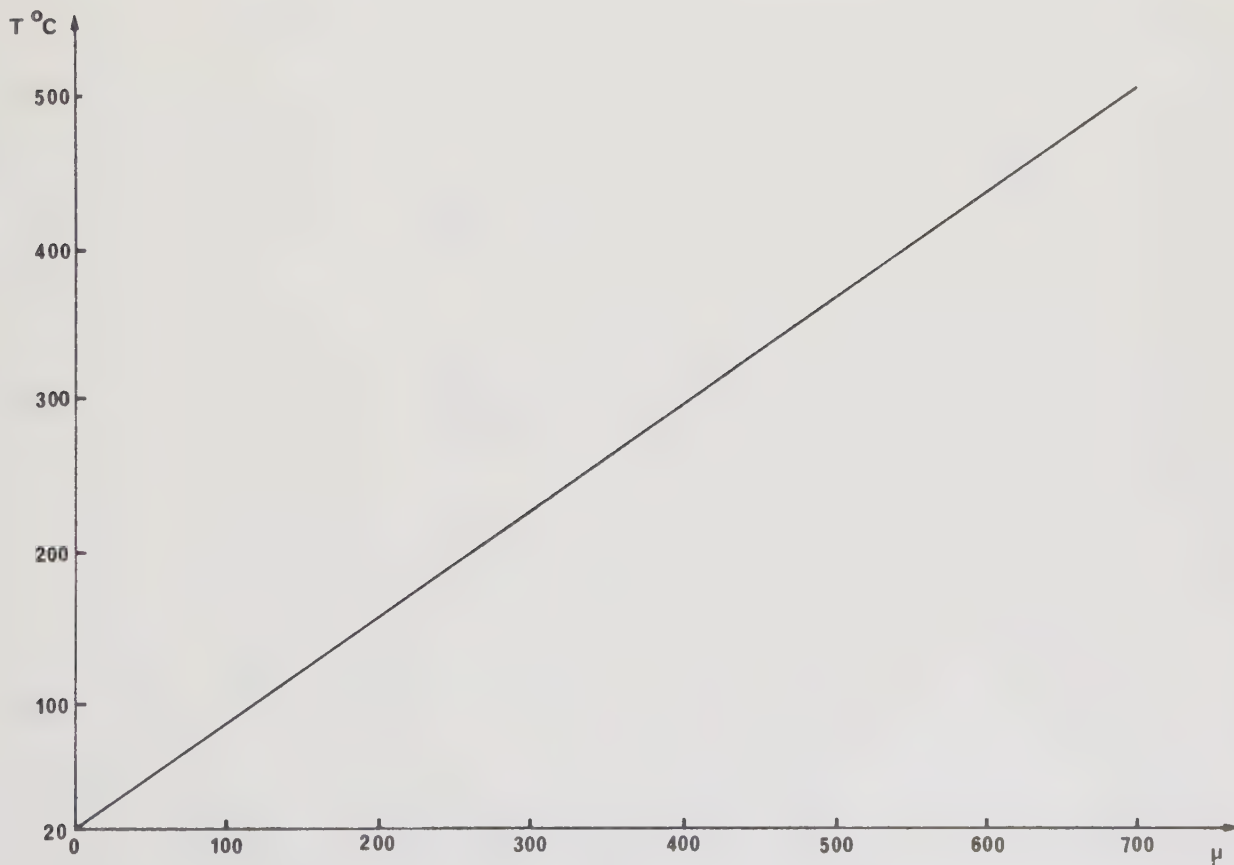


FIGURE 27 - DILATOMETRIE ABSOLUE :
CUIVRE ELECTROLYTIQUE Cu/a₁

II - 5 - 4 - Dilatométrie différentielle

La dilatation de l'échantillon est comparée à celle d'un étalon qui possède une dilatation régulière et réversible (cuivre électrolytique).

Les capteurs correspondant à chaque éprouvette sont montés en opposition et le signal enregistré est la différence de dilatation en fonction de la température.

II - 5 - 5 - Calcul du coefficient moyen de dilatation (α_m)

. En dilatométrie absolue

$$(\alpha_{uz})_{\theta_1}^{\theta_2} = \frac{L_{uz}^{\theta_2} - L_{uz}^{\theta_1}}{L_{uz}^{\theta_1} (\theta_2 - \theta_1)} \quad (1)$$

$(\alpha_{uz})_{\theta_1}^{\theta_2}$: Coefficient moyen de dilatation de l'échantillon de laiton entre les températures θ_1 et θ_2 .

$L_{uz}^{\theta_2}$: Longueur de l'éprouvette de laiton (uz) à la température θ_2 .

$L_{uz}^{\theta_1}$: Longueur de l'éprouvette de laiton (uz) à la température θ_1 .

. En dilatométrie différentielle

Pour l'étalon de cuivre :

$$(\alpha_{Cu})_{\theta_1}^{\theta_2} = \frac{L_{Cu}^{\theta_2} - L_{Cu}^{\theta_1}}{L_{Cu}^{\theta_1} (\theta_2 - \theta_1)} \quad (2)$$

D'après (1) :

$$L_{uz}^{\theta_2} - L_{uz}^{\theta_1} = (\alpha_{uz})_{\theta_1}^{\theta_2} \times L_{uz}^{\theta_1} (\theta_2 - \theta_1) \quad (3)$$

D'après (2) :

$$L_{Cu}^{\theta_2} - L_{Cu}^{\theta_1} = (\alpha_{Cu})_{\theta_1}^{\theta_2} \times L_{Cu}^{\theta_1} (\theta_2 - \theta_1) \quad (4)$$

(3) - (4) :

$$(L_{uz}^{\theta_2} - L_{uz}^{\theta_1}) - (L_{Cu}^{\theta_2} - L_{Cu}^{\theta_1}) = (\alpha_{uz})_{\theta_1}^{\theta_2} \times L_{uz}^{\theta_1} (\theta_2 - \theta_1) - (\alpha_{Cu})_{\theta_1}^{\theta_2} \times L_{Cu}^{\theta_1} (\theta_2 - \theta_1)$$

D'où :

$$(\alpha_{uz})_{\theta_1}^{\theta_2} = \frac{A + (\alpha_{Cu})_{\theta_1}^{\theta_2} L_{Cu}^{\theta_1} (\theta_2 - \theta_1)}{L_{uz}^{\theta_1} (\theta_2 - \theta_1)}$$

Le paramètre A est mesuré directement sur la courbe différentielle.

II - 6 - MICROSCOPIE ET MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUES

L'appareil utilisé est un microscope électronique HITACHI (HU 11 A) par transmission. Sa tension d'accélération est de 75 000 V et son pouvoir séparateur est de 10 Å.

II - 6 - 1 - Principe du microscope par transmission

Les électrons sont émis par un filament de tungstène, chauffé par effet Joule et accélérés par une tension électrique (dans ce cas de l'ordre de 75 000 V).

Cet appareil comprend trois lentilles (de type magnétique) : un condenseur, un objectif et un projecteur.

Il possède également une lentille intermédiaire qui permet le passage immédiat de la microscopie à la microdiffraction électronique.

Le principe du microscope électronique est le même que celui du microscope optique.

II - 6 - 2 - Préparation des objets

Les électrons étant facilement absorbés par la matière, l'épaisseur des échantillons doit être très faible (quelques milliers d'angströms).

Dans l'échantillon massif, des plaquettes de 0,1 mm d'épaisseur sont prélevées par tronçonnage lent avec un disque diamanté.

L'amincissement est réalisé par voie électrochimique, ce qui permet de supprimer l'écrouissage engendré par la coupe.

L'électrolyte utilisé est la solution suivante :

- Acide phosphorique : 60 %
- Alcool méthylique : 20 %
- Eau : 20 %

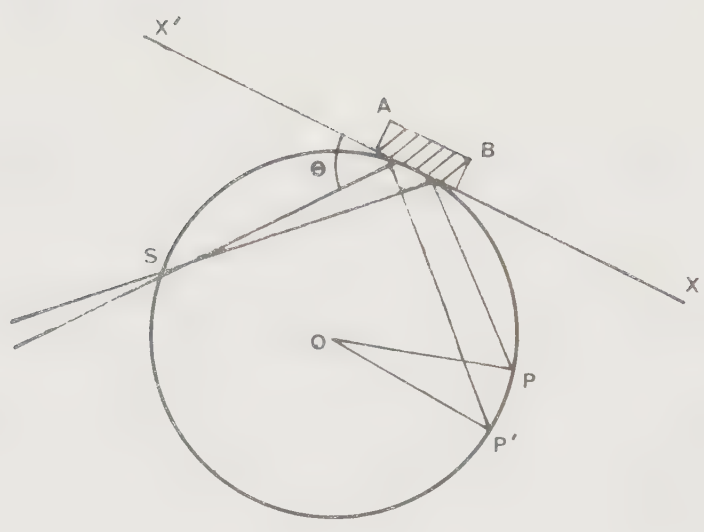


FIGURE 28 - PRINCIPE DE LA METHODE SEEMAN-BOHLIN

II - 7 - ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X

II - 7 - 1 - Principe

La méthode utilisée est la méthode SEEMAN-BOHLIN (figure 28). Elle consiste à intercaler entre la source de rayons X et le goniomètre un monochromateur à cristal courbe, ainsi le faisceau est focalisé (S). L'échantillon (AB) et le compteur sont situés sur le cercle de focalisation (figure 28) et le compteur se déplace de façon uniforme pour enregistrer les comptages (positions P et P').

En choisissant un angle d'incidence faible, ce montage permet l'obtention de raies très fines pour un domaine étendu d'angles θ et peut s'employer avec des échantillons de forme quelconque pourvu qu'ils aient une face plane de quelques millimètres de côté.

L'origine du diagramme étant inaccessible, il faut repérer les raies par rapport à des raies connues.

De ce fait, l'appareil est étalonné avec un échantillon de cuivre électrolytique.

En pratique, la raie (311) est utilisée pour l'étalonnage, le sommet de celle-ci correspond à un angle de $44^{\circ} 96'$ avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

Cette raie étant assez éloignée dans le diagramme, les erreurs dues à la géométrie du montage sont éliminées au maximum.

II - 7 - 2 - Mesure de la position des raies

Après étalonnage de l'appareil, l'échantillon de cuivre électrolytique est remplacé par l'échantillon à analyser.

Ensuite, le diagramme est enregistré de 20° à 48° avec une vitesse de déplacement du compteur de 1° en 8 minutes et avec des topages tous les $5/100$ de degré (absence de topage tous les $1/2$ degrés).

La lecture des angles de diffraction se fait directement sur le diagramme.

Afin d'améliorer la précision sur la mesure des angles, chaque raie est enregistrée séparément avec une vitesse de 1° en 4 minutes et avec des topages tous les $1/100$ de degré.

La précision obtenue sur la lecture des angles par cette dernière méthode est de l'ordre de $2/100$ de degré.

II - 7 - 3 - Mesure expérimentale de l'intensité d'une raie

L'intensité d'une raie est proportionnelle à l'aire du pic au-dessus du fond continu.

La méthode la plus précise pour la mesure de l'intensité est la suivante :

La raie est balayée par le compteur, qui est programmé pour un nombre de pas déterminé et un temps de comptage fixe. Le nombre de coups est totalisé entre deux positions du compteur qui encadrent la raie. Puis, le nombre de coups du fond continu est compté pour le même intervalle angulaire.

La différence est proportionnelle à $I \frac{\sigma}{\omega}$:

I est l'intensité de la raie

σ la surface de la fente du compteur

ω la vitesse de rotation.

Si σ et ω sont constantes, les calculs donnent directement les valeurs des intensités des raies en valeur relative.

L'erreur sur le calcul de l'aire d'un pic de diffraction est d'environ 0,5 %.

II - 7 - 4 - Chambre haute température

Le four que nous avons réalisé comprend deux parties : le socle et le capot.

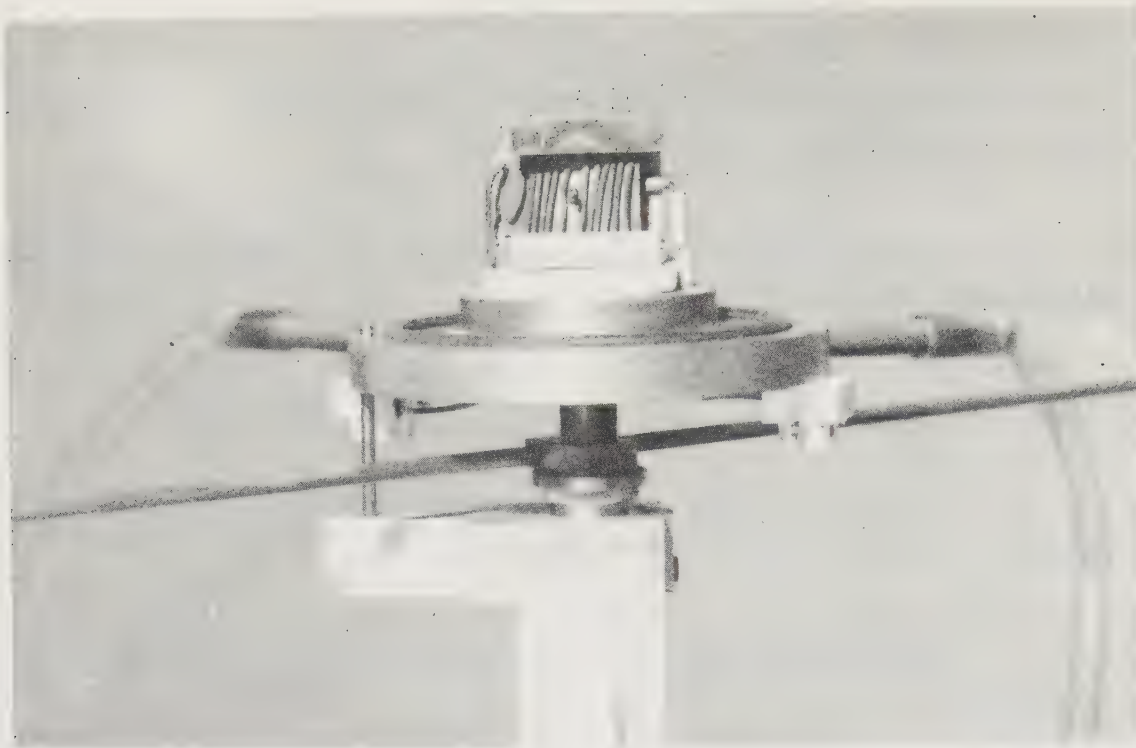


FIGURE 29

CHAMBRE A HAUTE TEMPERATURE

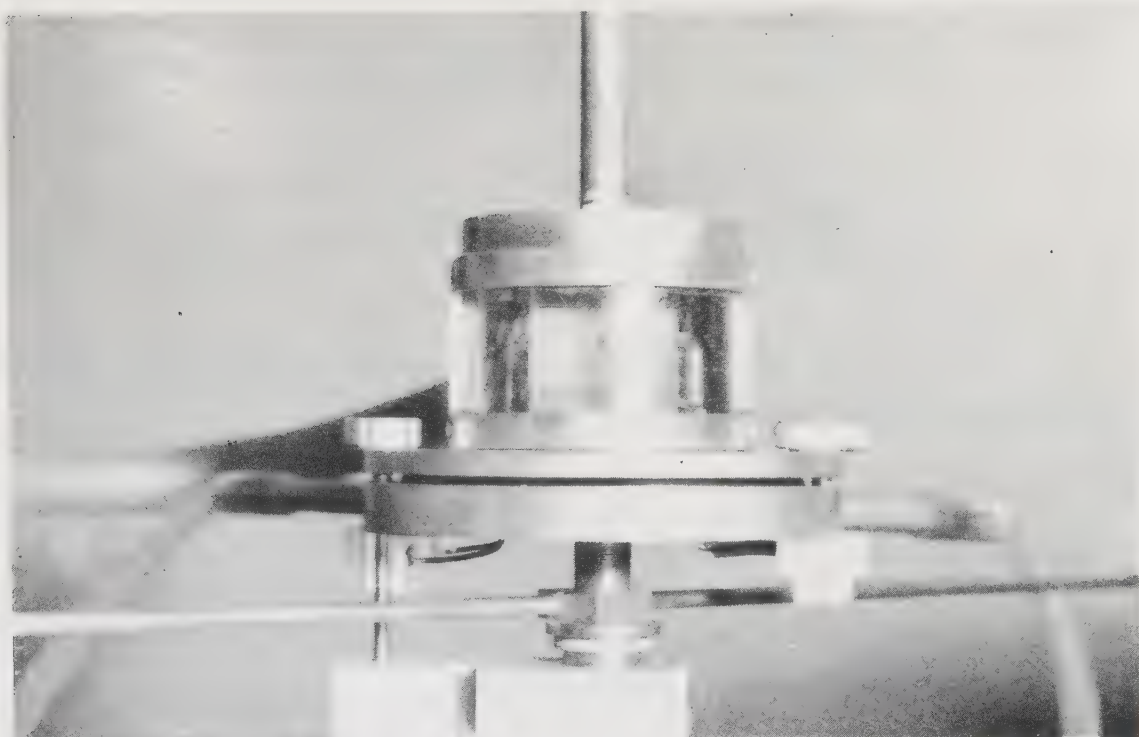


FIGURE 30

Le socle est constitué d'un disque creux sur lequel est fixée une embase, afin de le positionner sur le goniomètre (figure 29).

Sur la partie supérieure du disque, se trouve le porte-échantillon qui comporte une résistance "thermocoaxe" (alimentation en courant continu : $I = 3 \text{ A}$).

L'échantillon se présente sous forme d'une plaquette, qui est bloquée contre les bords du porte-échantillon, ceux-ci sont situés exactement sur le cercle de focalisation.

Un thermocouple chromel/alumel est introduit dans la plaquette à l'aide d'un trou prévu à cet effet, de façon que la soudure du thermocouple affleure la surface plane de l'échantillon à analyser.

Le thermocouple et l'alimentation continue sont reliés à un régulateur.

Il est difficile de déterminer avec précision la température de l'échantillon, car à son voisinage les gradients de température sont souvent considérables (variation de $\pm 30^\circ \text{ C}$).

Une circulation d'eau froide à l'intérieur du disque permet de refroidir le support.

Le capot (figure 30) se fixe sur le socle à l'aide de trois vis, un joint torique assure l'étanchéité de la chambre.

Une large ouverture est réalisée dans le capot, celle-ci est recouverte d'un feuillard de mica, ce qui permet l'arrivée et la sortie des rayons X.

Une circulation de gaz neutre est réalisée dans la chambre afin d'éviter les phénomènes d'oxydation.

Notre étude étant plus orientée sur la recherche de raies nouvelles que sur la mesure précise des paramètres cristallins, ce four n'est pas équipé d'un dispositif de rattrapage, qui compenserait les effets de la dilatation.



FIGURE 31 - CHAMBRE BASSE TEMPERATURE

Ce four possède une faible inertie et permet d'atteindre rapidement une température désirée, à condition que celle-ci n'excède pas 600° C.

II - 7 - 5 - Chambre basse température (figure 31)

Nous avons réalisé également une chambre basse température, afin de vérifier la possibilité d'une transformation martensitique.

Le système consiste à pulvériser de l'azote liquide sur l'échantillon.

La formation de givre est empêchée par un courant d'air sec qui enveloppe le courant froid.

L'isolation des tubes, qui permettent l'apport des gaz, est réalisée à l'aide d'un manchon Dewar.

L'échantillon peut être refroidi jusqu'à la température de l'azote liquide.

La difficulté de cette méthode est la création d'un courant d'air parfaitement sec, celui-ci est obtenu par passage d'air comprimé dans de l'acide sulfurique concentré. Il est indispensable de prévoir une fiole de garde, afin d'éviter la projection de gouttelettes d'acide.

Cette conception du montage ne permet d'obtenir qu'un débit d'air relativement faible.

II - 8 - ANALYSE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

II - 8 - 1 - Rayons X et neutrons

Les rayons X émis par une anticathode se répartissent en deux groupes : le spectre continu et les radiations caractéristiques de l'anticathode (figure 32).

Au spectre continu se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde indépendantes des conditions de fonctionnement du tube ne dépendent que de la nature de l'anticathode.

Par contre, pour un faisceau de neutrons sortant d'un canal percé dans la protection biologique d'un réacteur, la distribution en flux par unité de longueur d'onde $d\psi / d\lambda$ est maxwellienne (figure 33).

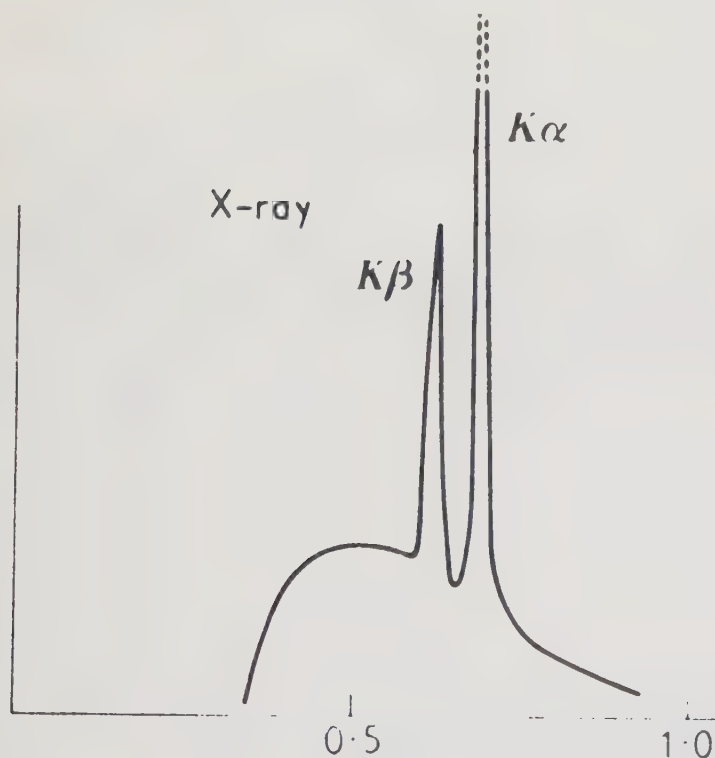


FIGURE 32

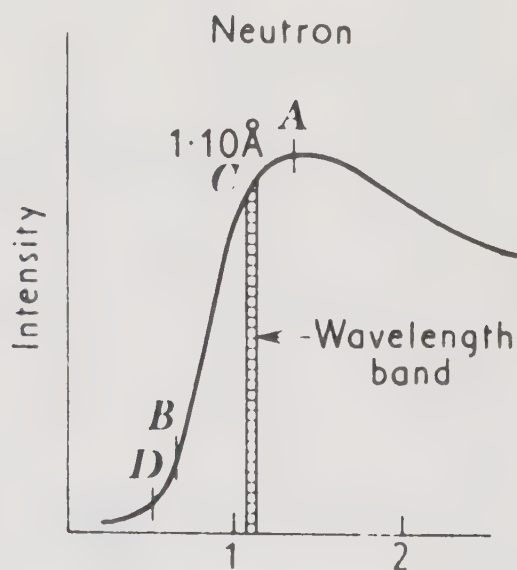


FIGURE 33

D'autre part, si l'amplitude des rayons X diffractés par les atomes croît régulièrement des éléments légers aux éléments lourds, il en est tout autrement pour l'amplitude des neutrons diffractés, qui ne suit aucune loi simple (figure 34).

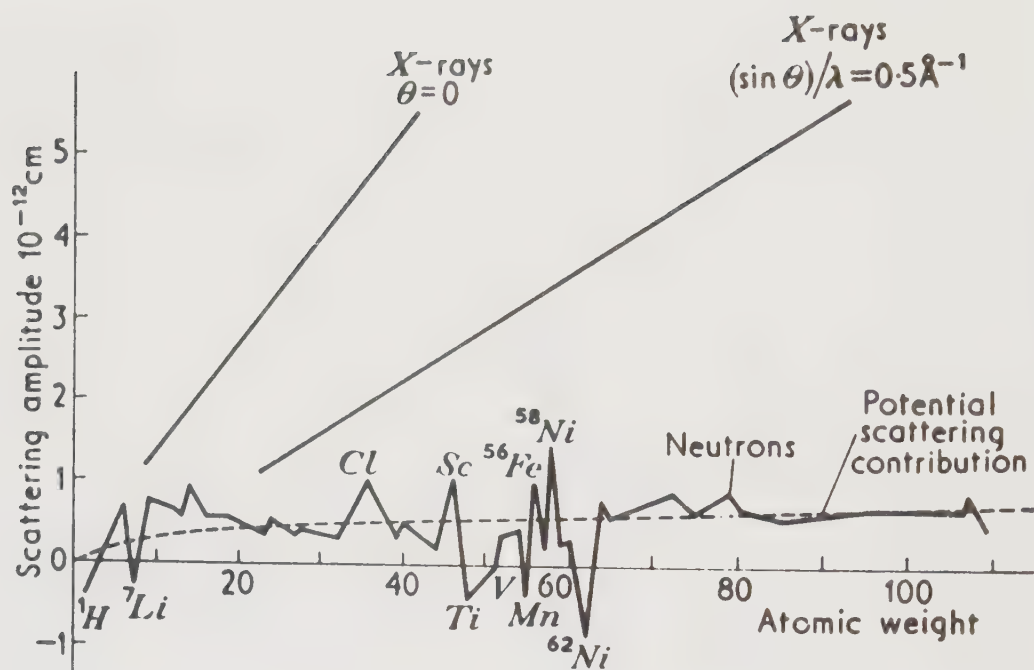


FIGURE 34 - AMPLITUDE DES RAYONS X ET DES NEUTRONS
DIFFRACTES PAR LES ATOMES

C'est ainsi que des atomes légers, tels que O, Cl, et atomes lourds peuvent contribuer aux intensités de manière comparable en diffraction neutro- nique.

Le flux de neutrons que fournissent les réacteurs est plus faible que le flux de photons délivré par les sources de rayons X.

Cependant, cette faiblesse est compensée par l'utilisation de fais- ceau de section droite importante (de l'ordre de 10 cm x 20 cm) permettant d'utiliser dans la mesure du possible des échantillons dont le volume est 10⁴ fois plus grand que ceux utilisés en diffraction de rayons X. L'emploi de fentes antidivergentes sera indispensable.

Les neutrons possèdent un pouvoir pénétrant beaucoup plus important que les rayons X, mais le temps moyen d'enregistrement d'un spectre est de l'ordre de 1 à 2 jours.

Ce temps peut être considérablement réduit, si l'on dispose d'un multicompteur (durée de l'ordre d'une heure).

La différence essentielle entre rayons X et neutrons provient du facteur de structure qui dépend pour les neutrons des longueurs de diffusion cohérentes (b) et des facteurs de diffusion des atomes (f) pour les rayons X.

ATOMES DE CUIVRE ET DE ZINC	
Pour : $\sin \frac{\theta}{\lambda} = 0,3$	
Rayons X	Neutrons
$f_{Cu} = 17,8$	$b_{Cu} = 0,76$
$f_{Zn} = 18,2$	$b_{Zn} = 0,57$

- La diffusion des neutrons est un phénomène nucléaire, d'où une indépendance de la valeur de b avec l'angle θ .
- La diffusion de rayons X est due aux électrons, d'où une dépendance avec l'angle θ .

Les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées au CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE GRENOBLE, à l'aide des deux réacteurs MELUSINE et SILOE.

MELUSINE

Ce réacteur a une puissance de 8 MW et un flux de neutrons à coeur de 4×10^{13} n/cm²/s.

SILOE

Les instruments de diffraction neutronique du réacteur SILOE sont placés à la sortie de deux types de canaux, désignés par canal de neutrons droit et canal de neutrons gauche.

Ce réacteur a une puissance de 35 MW et un flux de neutrons de :

- Canal de neutrons droit : $2,52 \times 10^{14}$ n/cm²/s
- Canal de neutrons gauche : $2,16 \times 10^{14}$ n/cm²/s.

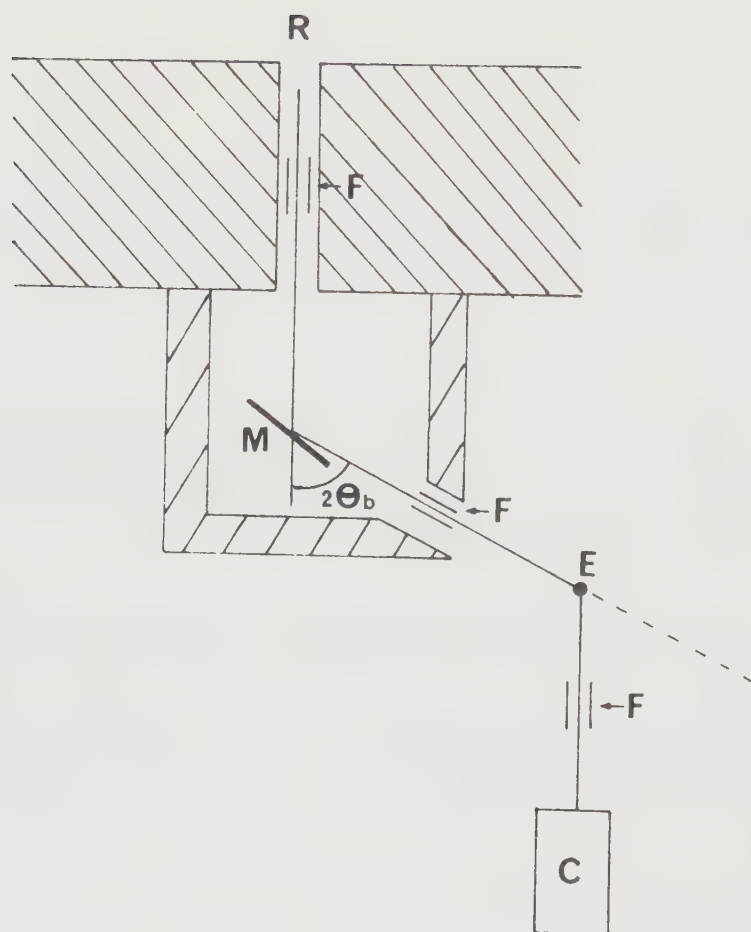


FIGURE 35 - DIFFRACTOMETRE

R : réacteur

M : monochromateur

E : échantillon

C : compteur

F : fentes antivergentes

II - 8 - 2 - Appareillage

II - 8 - 2 - 1 - Diffractomètre

La distribution du flux de neutrons sortant d'un réacteur étant maxwellienne, il faut prélever dans le faisceau une zone étroite de longueur d'onde λ_0 que l'on désire utiliser.

Cette opération s'effectue à l'aide d'un monocristal, celui-ci jouant le rôle d'un monochromateur.

Ensuite l'angle θ_B est ajusté entre le faisceau et une famille de plans réticulaires du cristal, de telle sorte que la loi de BRAGG soit satisfaite :

$$2 d \sin \theta_B = \lambda_0$$

Le flux obtenu est de l'ordre de 10^6 à 10^8 n/cm²/s.

Le faisceau rendu monochromatique tombe sur l'échantillon E, puis les neutrons diffusés par celui-ci sont recueillis dans le compteur C (figure 35).

Le goniomètre explore point par point l'espace d'analyse de façon analogue aux mesures faites par les rayons X.

Les dimensions d'un tel appareil peuvent être appréciées, sachant que la distance échantillon - compteur est de l'ordre du mètre.

On peut adapter sur ce dispositif un four qui permet de travailler dans la gamme de température (20° C à 600° C).

Les caractéristiques du diffractomètre utilisé pour les mesures en fonction de la température sont les suivantes :

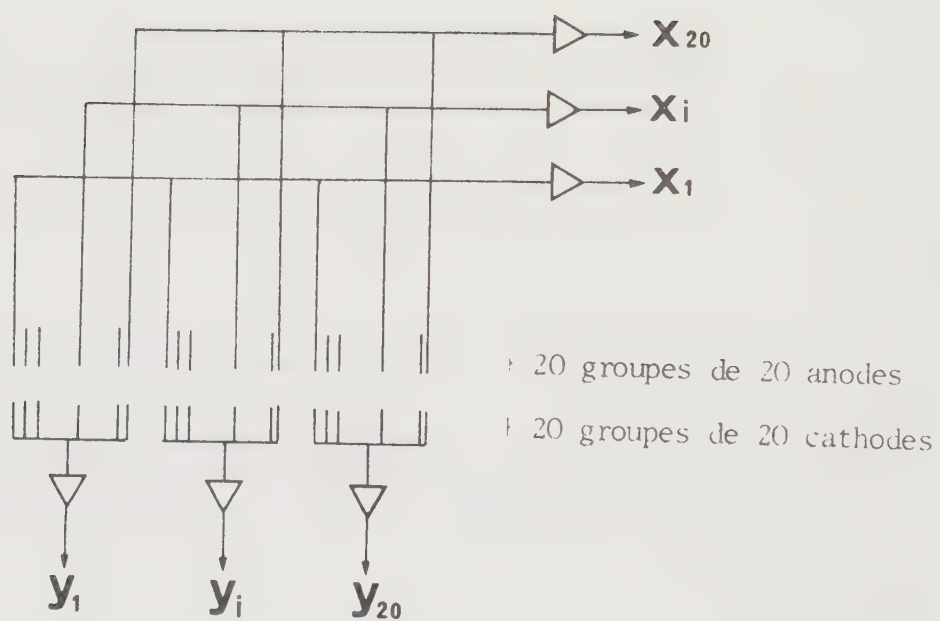


FIGURE 36 - PRINCIPE DES INTERCONNEXIONS DES ELECTRODES

Canal de neutrons	Radial C_1 ($3 \times 7 \text{ cm}^2$)
Monochromateur	Cu (200), Ge (111)
Longueur d'onde incidente	1,1 ou 2,0 Å
Flux maximum	$2,5 \times 10^6 \text{ n/cm}^2/\text{s}$
Résolution	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 1 \%$
Variations des angles	$0 < \theta^\circ < 65$ $- 180^\circ < \omega_0 < 180^\circ$
Collimateurs	$\alpha_1 = 0,45^\circ$ ou $0,17^\circ$ $\alpha_2 = 0,75^\circ$ $\alpha_3 = 0,5^\circ$ ou $0,17^\circ$
Détecteur	^3He

II - 8 - 2 - 2 - Utilisation d'un multidétecteur

Cet appareil effectue la localisation et la mesure d'intensité des faisceaux de neutrons diffractés sur l'ensemble de l'espace à explorer simultanément.

Il permet d'obtenir un gain de temps considérable par rapport aux goniomètres classiques.

Il est constitué d'une matrice de 20×20 détecteurs élémentaires disposés dans une enceinte unique remplie de BF_3 .

La figure 36 représente le principe des interconnexions d'électrodes. L'électronique associée comprend 40 voies de mesures analogiques, chacune d'elles étant formée d'un amplificateur de charges à faible bruit, suivi d'un 2ème étage d'amplification et d'un discriminateur d'amplitude.

Les caractéristiques du prototype utilisé sont les suivantes :

Nombre de cellules	400
Pas entre les cellules	5,2 mm
Ouverture angulaire (en 2θ)	80°
Rayon de courbure	150 cm
Hauteur utile des cellules	7,5 cm
Pression de remplissage BF ³	900 toors
Epaisseur utile	1,5 cm
Efficacité de détection (pour $h = 1,8 \text{ \AA}$)	18 %
Tension de fonctionnement	1,5 kV

La résolution angulaire minimum d'une raie est d'environ $0,1^\circ$. Elle est donc visualisée par au moins deux cellules, ce qui permet un positionnement à mieux que $\pm 0,05^\circ$.

D'autre part, les mesures d'intensité sont également correctes, car en utilisant un échantillon de poudre de cuivre, les valeurs des F^2 trouvées sont identiques aux résultats obtenus avec un diffractomètre classique.

Cet appareil est particulièrement intéressant pour l'étude d'échantillons évoluant rapidement dans le temps ou pour l'observation des variations des propriétés cristallographiques avec un phénomène physique.

Une amélioration du prototype est actuellement en fonctionnement à l'INSTITUT LAUE-LANGEVIN.

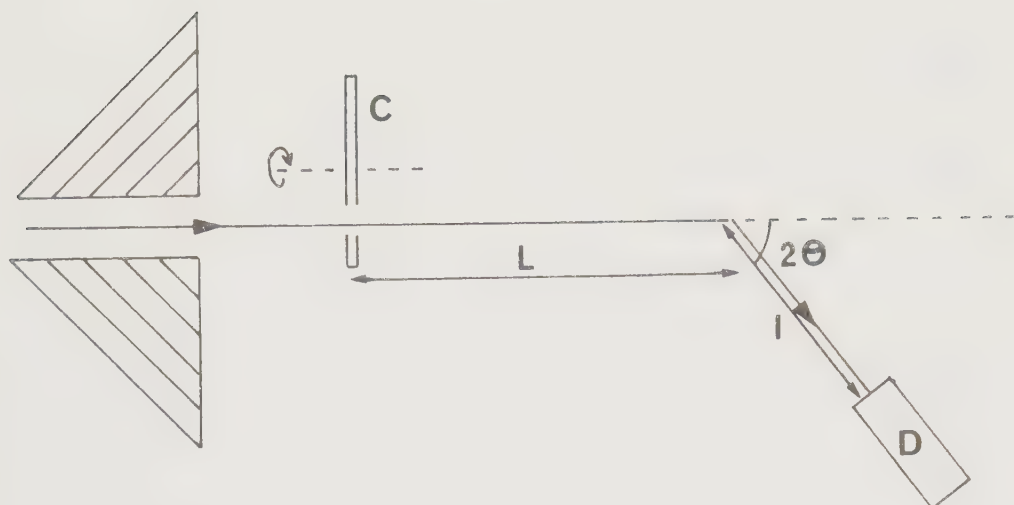


FIGURE 37 - SPECTROMETRE A TEMPS DE VOL

$L = 2,5 \text{ m}$

$l = 1,5 \text{ m}$

C = Chopper

D = Détecteur à angle fixe

II - 8 - 2 - 3 - Spectromètre à temps de vol

Le faisceau de neutrons polychromatique donné par la pile est envoyé directement sur l'échantillon et l'angle 2θ de détection est fixe (figure 37).

Pour une famille de plans cristallins de distance réticulaire d , la relation de BRAGG $2d \sin \theta = \lambda$ peut être satisfaite pour une longueur d'onde donnée.

Les deux angles de détection utilisés dans cette étude sont 45° et 90° (figure 38).

A chaque λ diffracté correspond une vitesse V du neutron, tel que :

$$\lambda = \frac{h}{mV}$$

On mesure le temps mis par les neutrons pour aller de la source au détecteur, puis on trie les neutrons en fonction du temps d'arrivée, donc de λ .

Pour initialiser le temps, les neutrons sont envoyés par bouffées à l'aide d'un obturateur (communément appelé "chopper") (figure 37). Le chopper utilisé dans ce cas précis est dit "statistique".

Il est constitué par un disque en alliage d'aluminium (AU 4 S 6) forgé et recuit sous charge. Son diamètre est de 51 cm et son poids de 8 kg.

Des alvéoles de 55 mm de haut et de 2 mm de profondeur sont usinées à la périphérie du disque sur un diamètre moyen de 450 mm, suivant une répartition pseudo-aléatoire.

Les alvéoles sont remplies d'un absorbant (oxyde de gadolinium mélangé à une résine epoxie). Elles constituent les éléments nuls de la séquence aléatoire ROULT, BUEVOZ (34, 35).

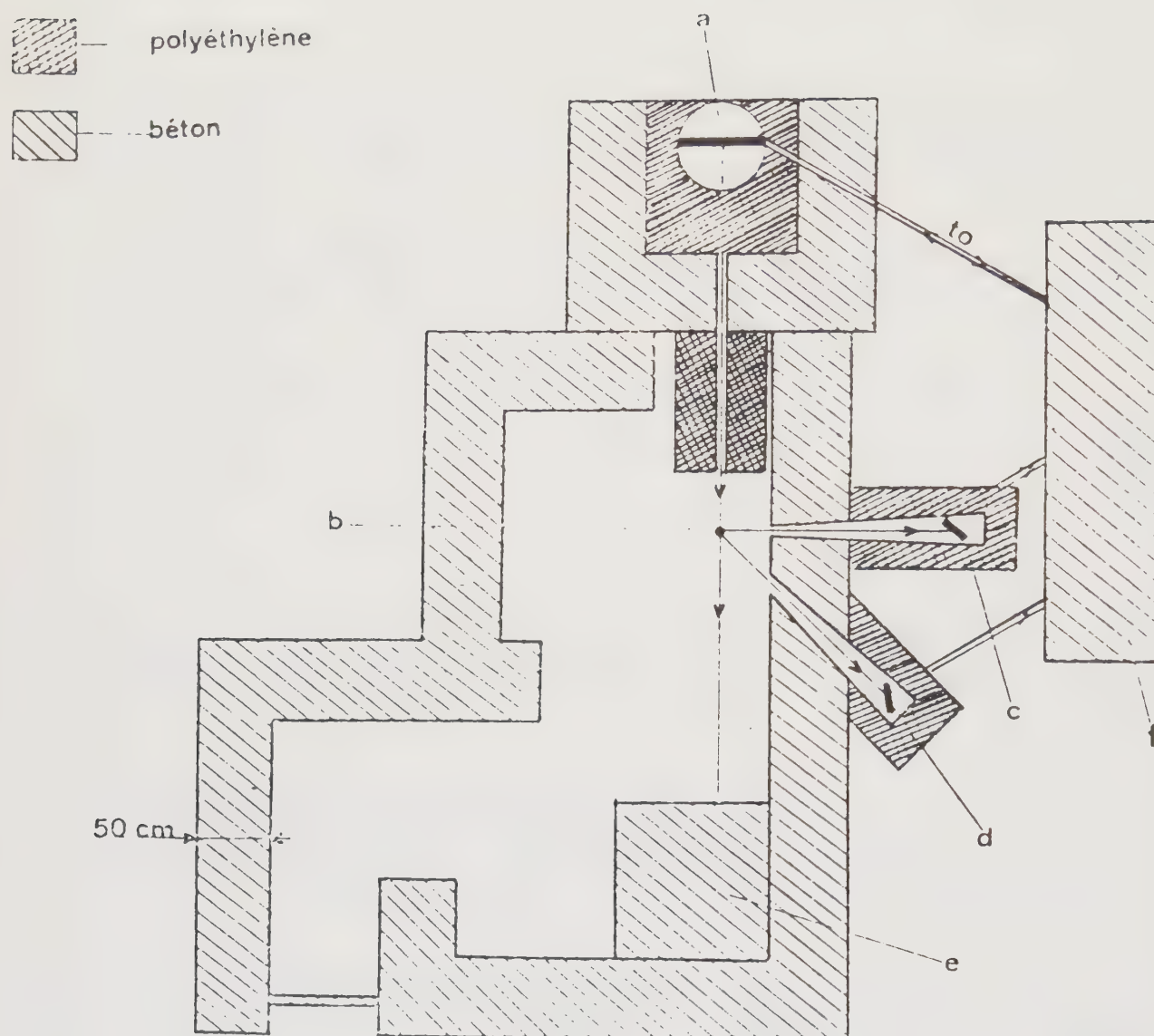


FIGURE 38 - SCHEMA D'IMPLANTATION DU DISPOSITIF

- a : disque chopper
- b : échantillon
- c : détecteur à He placé à 90°
- d : détecteur à He placé à 45°
- e : protection biologique
- f : ensemble de mesure

Pour obtenir une vitesse de rotation du disque très précise et très stable, un moteur synchrone à hystéresis a été choisi. Il est lancé au départ à l'aide d'une fréquence variable, puis il est commuté sur une fréquence fixe pilotée par un quartz. L'ensemble (disque - moteur) est enfermé dans une enceinte sous vide primaire.

Des sécurités permettent de stopper le chopper dès que les températures de paliers sont trop hautes, que le vide se détériore, ou que des vibrations sont enregistrées.

La résolution de ce spectromètre est présentée par la figure 39 pour différentes vitesses du chopper et en comparaison avec des appareils existants.

Les bouffées de neutrons ainsi libérés parcourent 2,5 m entre le chopper et l'échantillon, puis 1,5 m entre l'échantillon et le détecteur placé à angle fixe (figure 37).

La sélection des neutrons s'opère donc pendant les 4 m de vol suivant leur vitesse.

A leur arrivée sur le détecteur, les informations sont enregistrées dans les mémoires d'un analyseur multicanaux, en fonction de leur temps de vol.

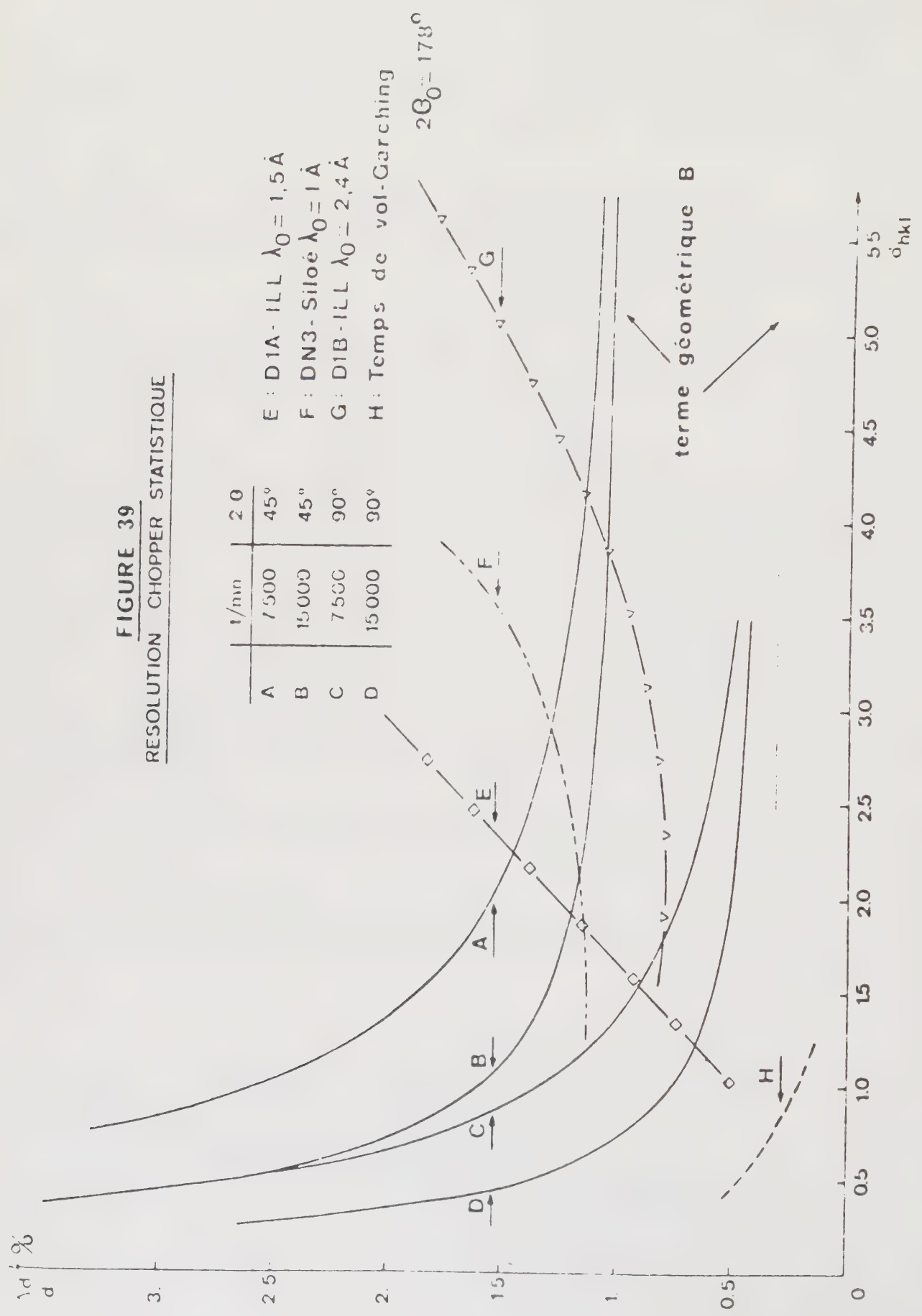
Chaque canal analyse les neutrons possédant la même vitesse, c'est-à-dire la même longueur d'onde.

Après traitement mathématique les enregistrements sont présentés sous la forme :

- un fond continu maxwellien
- des pics de diffraction apparaissent à un numéro de canal N donné.

On détermine la position des pics de diffraction à l'aide d'un programme convenable.

FIGURE 39
RESOLUTION CHOPPER STATISTIQUE



Ce spectromètre présente, par rapport aux goniomètres classiques, les avantages suivants :

- Une haute résolution.
- Comme pour les multidétecteurs, tout le spectre est obtenu simultanément.
- L'absence des harmoniques de longueur d'onde moitié qui correspondent aux raies ($2h$, $2k$, $2l$) et (nh , nh , nl).
- La possibilité d'enregistrer un même spectre à divers angles. Ainsi l'angle de 45° est très intéressant pour faire apparaître des pics de diffraction correspondant à de grandes distances réticulaires qui ne peuvent être vus à 90° .
- Un temps d'examen réduit à une douzaine d'heures avec une assez bonne précision.
- C'est un système à "angle fixe" permettant de travailler avec un environnement particulier autour de l'échantillon (cellule haute pression, four).
- Le chopper statistique abaisse le bruit d'environ 250 fois, ce qui permet de travailler avec un fort bruit de fond environnant, soit de faire "sortir" des raies invisibles sur les diffractomètres standards.
- Les paramètres de la maille peuvent être mesurés avec grande précision.

Cet appareil est donc bien adapté aux mesures de dilatation thermique et de compressibilité.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

COMMENTAIRES

C H A P I T R E I I I

RESULTATS EXPERIMENTAUX - COMMENTAIRES

Au cours de ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus après avoir utilisé divers techniques expérimentales.

Le plan adopté est le suivant :

Nous indiquons d'abord les résultats d'une étude micrographique, qui permettent de mettre en évidence les différentes phases susceptibles d'être espérées.

Puis nous avons groupé les méthodes d'étude "macroscopique"

- Dilatométrie
- Analyse thermique différentielle
- Chaleur spécifique
- Résistivité

Cette étude met en évidence, outre la transformation ordre - désordre à 470° C, une transformation à 250° C.

Pour chercher l'origine de cette transformation, nous avons regroupé les méthodes d'étude structurale :

- Diffraction de rayons X
- Diffraction électronique
- Diffraction neutronique

III - 1 - IDENTIFICATION MICROGRAPHIQUE DES DIFFERENTES PHASES

Les techniques utilisées ont été indiquées dans le chapitre I et les micrographies obtenues sont présentées ci-après (page 94).

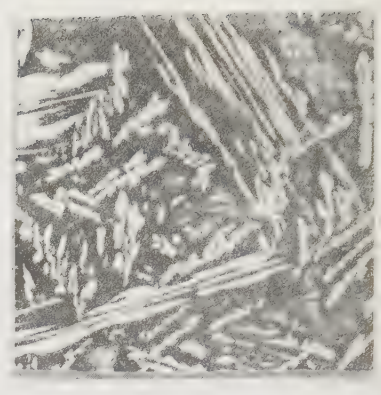
Domaine $\alpha + \beta'$		Domaine β'		Domaine $\beta' + \gamma$	
Micrographie	% de zinc	Micrographie	% de zinc	Micrographie	% de zinc
1	36,91	4	48,1	6	50,16
2	39,18	5	49,21	7	53,85
3	41,83	6	49,21	8	56,95



G x 200
N° 1



G x 80
N° 2



G x 50
N° 3

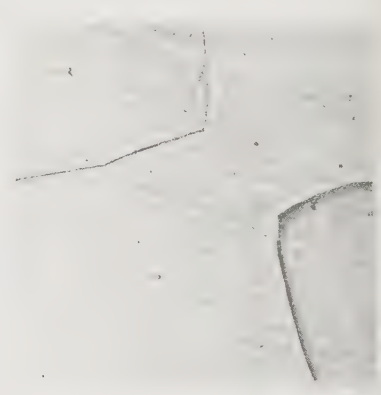
Domaine $\alpha + \beta'$



G x 80
N° 4

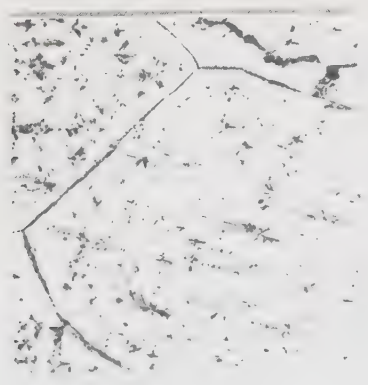


G x 80
N° 5

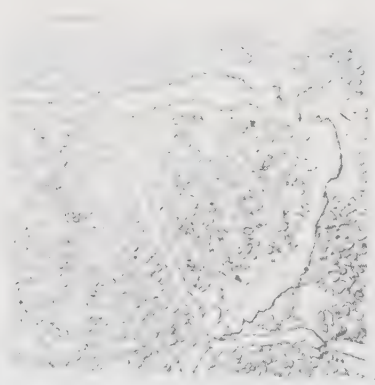


G x 80
N° 6

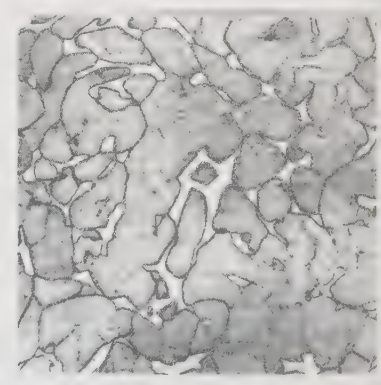
Domaine β'



G x 50
N° 7



G x 80
N° 8



G x 80
N° 9

Domaine $\beta' + \gamma$

Pour le domaine $\alpha + \beta'$ (de 35 % à 48 % de zinc), (micrographies 1, 2, 3), il apparaît deux constituants : α en clair et β' en sombre.

La quantité de phase β' est proportionnelle à la teneur en zinc et au-delà de 40 %, la phase β' se présente sous une forme aciculaire même pour des vitesses de refroidissement très lentes.

A partir de la composition 48 % de zinc, il n'existe plus qu'un constituant clair : la phase β' (micrographies 4 et 5).

D'après ces micrographies, la dimension des grains est toujours très élevée et il n'est pas possible, par traitement thermique, d'obtenir un grain plus petit.

Au-delà de 50 % de zinc, apparaît un constituant gris : la phase γ (visible après polissage mécanique, sans attaque chimique).

Le composé γ précipite d'abord aux joints de grains de la phase β' , puis il envahit complètement les grains lorsque la teneur en zinc augmente (micrographies 7, 8, 9).

En aucun cas pour l'état trempé, la structure ne diffère de l'état recuit (exemple : micrographie 6 - échantillon 508, chauffé à 500° C, puis trempé à l'eau).

Cette étude micrographique confirme les différentes phases indiquées dans le diagramme établi par RAYNOR, et ne donne aucune indication en ce qui concerne la possibilité d'existence d'une autre phase.

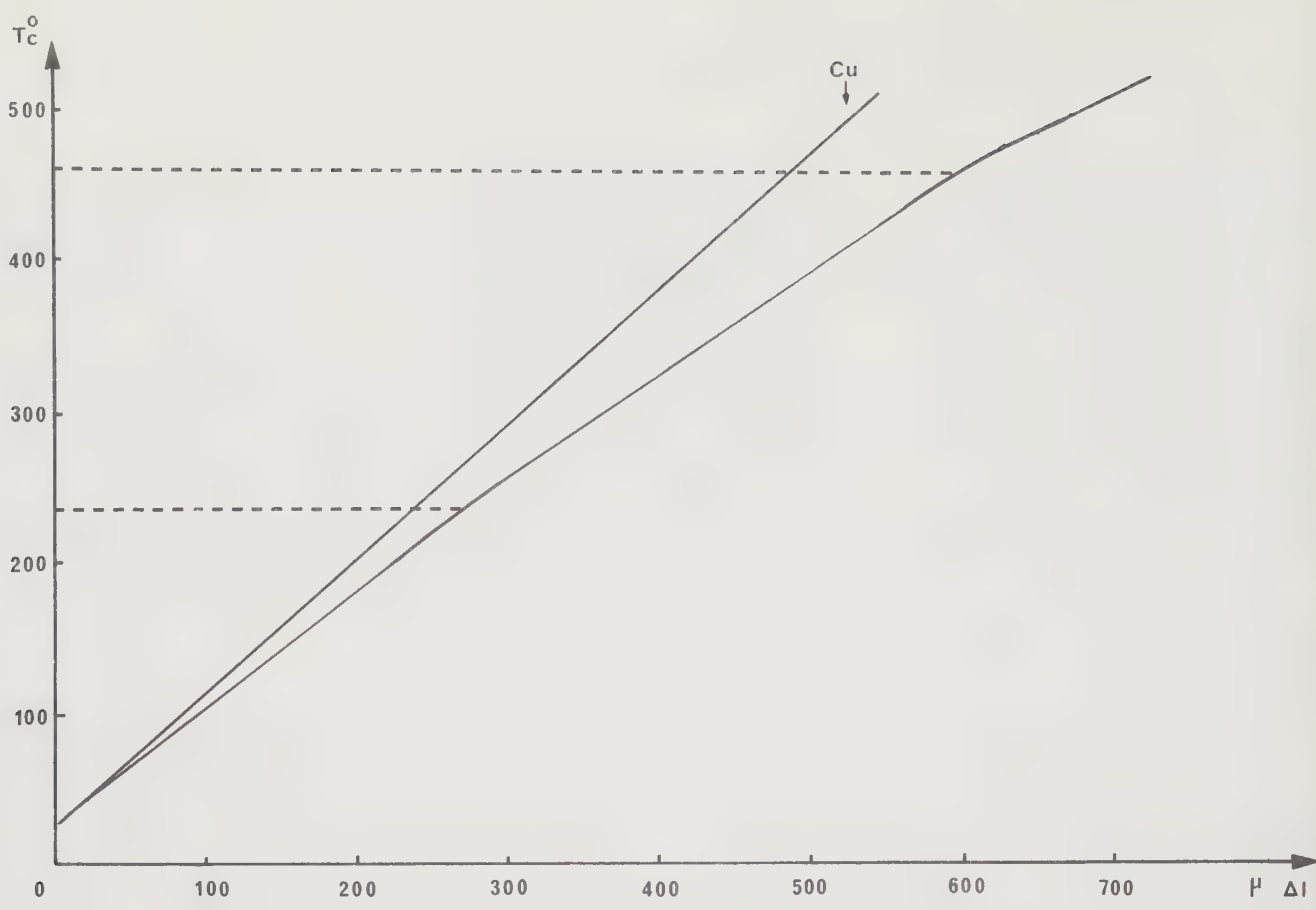


FIGURE 40 - COURBE DILATOMETRIQUE ABSOLUE
Echantillon 508

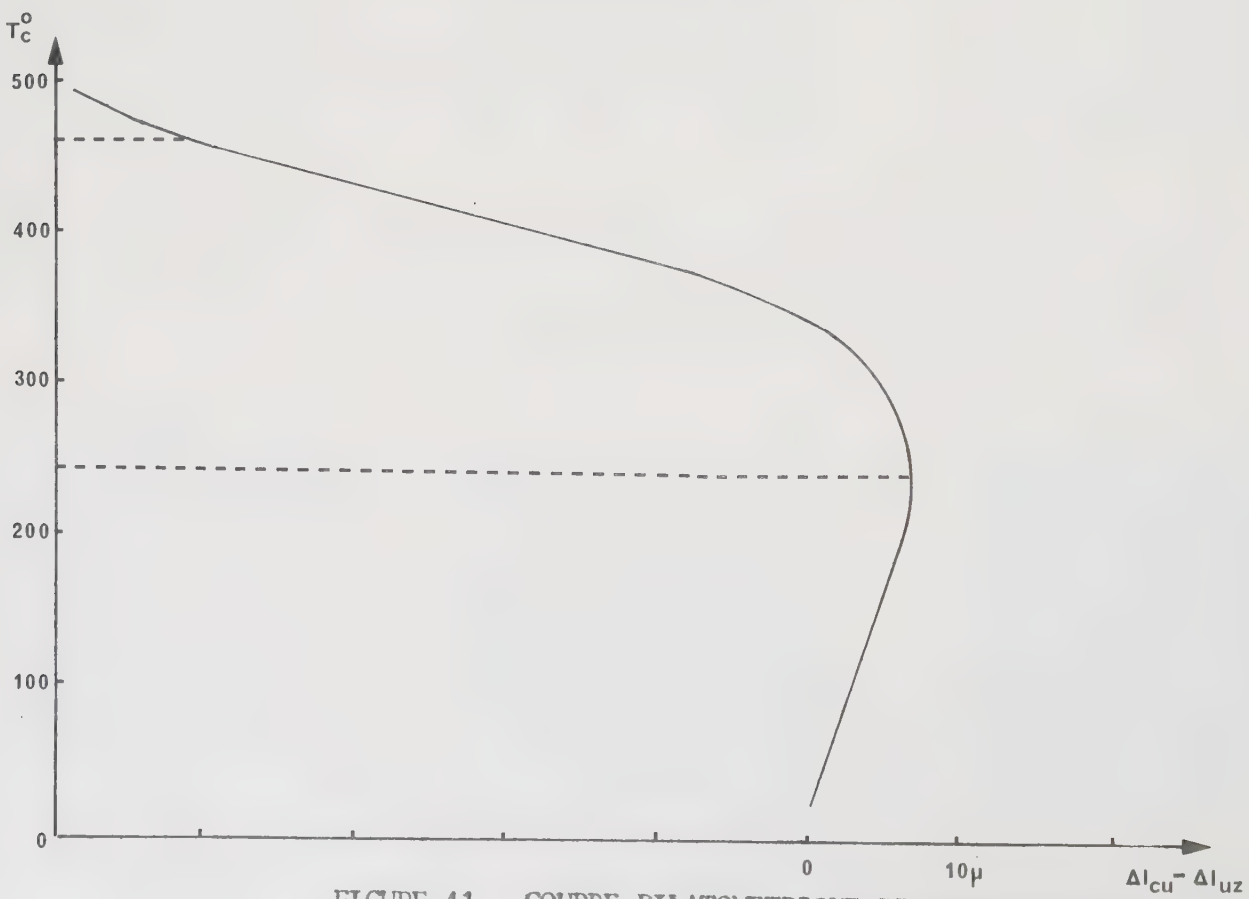


FIGURE 41 - COURBE DILATOMETRIQUE DIFFERENTIELLE
Echantillon 508

III - 2 - ETUDE DES CARACTERISTIQUES MACROSCOPIQUES DES LAITONS

III - 2 - 1 - Analyse dilatométrique

III - 2 - 1 - 1 - Protocole opératoire et mode de représentation

Les échantillons, usinés dans les lingots bruts de coulée, sont soumis à un recuit de normalisation.

Ce recuit consiste en un chauffage à 600° C, pendant vingt minutes, suivi d'un refroidissement lent en 80 heures (soit 7,5°/h).

Ce traitement est réalisé sur tous les échantillons (n° 650 au 424 inclus).

Ainsi que nous l'avons déjà vu, l'enregistrement de la dilatation peut être conduit de deux façons :

- soit en portant les valeurs de l'allongement en fonction de la température,
- soit en comparant cet allongement à celui d'une éprouvette étalon, par exemple une éprouvette de cuivre électrolytique.

Nous avons représenté, à titre d'exemple sur les figures 40 et 41, les résultats obtenus dans le cas d'un échantillon en phase β' (échantillon 508).

- Première méthode : dilatométrie absolue (figure 40)

Les températures sont portées en ordonnée (l'étalonnage est préalablement réalisé à l'aide d'un couple chromel/alumel).

Les variations de la longueur de l'échantillon sont portées en abscisse.

Deux changements de pente sont détectés sur la courbe : l'un à 250° C, l'autre à 470° C.

- Deuxième méthode : dilatométrie différentielle (figure 41)

La température est portée en ordonnée et l'écart d'allongement entre l'éprouvette et la référence en abscisse.

Les deux anomalies, repérées précédemment, apparaissent également mais d'une façon plus nette.

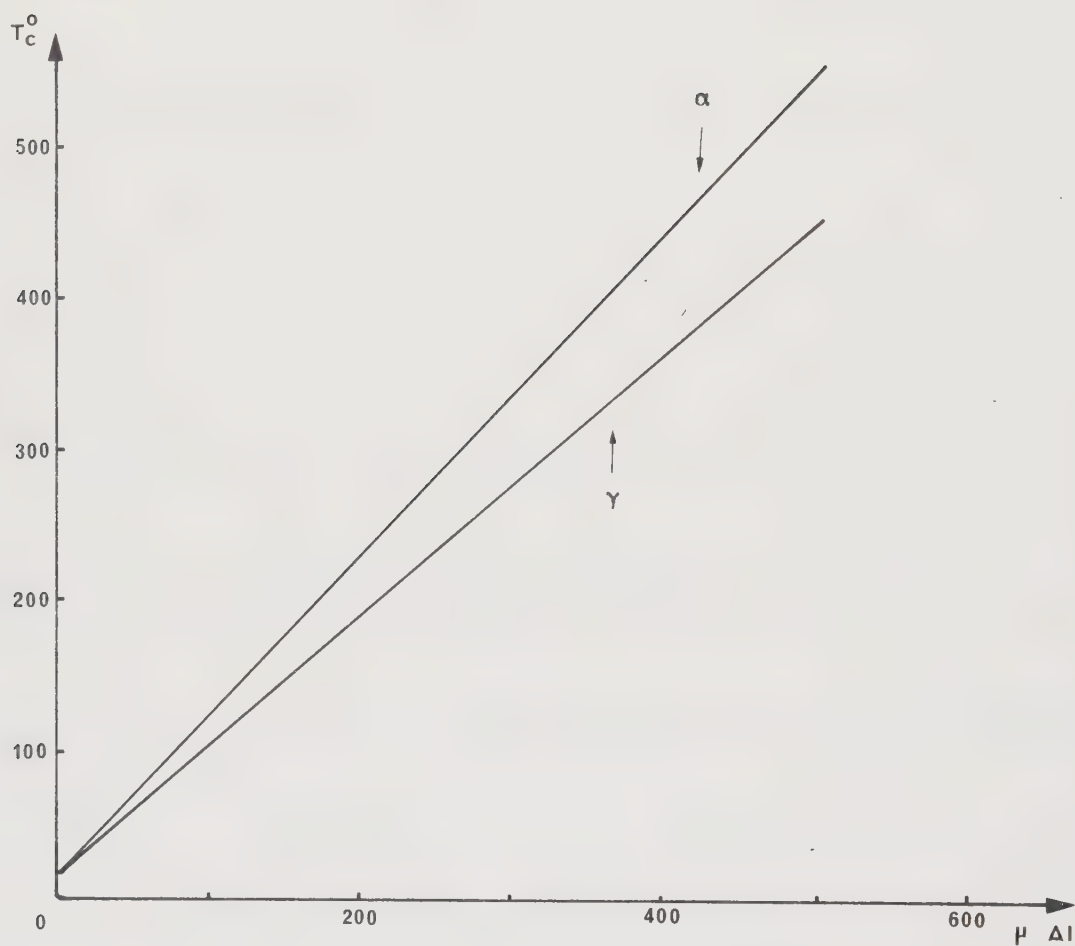


FIGURE 42 - COURBES DILATOMETRIQUES ABSOLUES

- Domaine α : (20 % de zinc) (1 = 50 mm)
- Domaine γ : (65 % de zinc) (1 = 50 mm)

Nous utiliserons cette dernière méthode pour la suite de nos expériences, car elle permet de mettre en évidence, de façon spectaculaire, des phénomènes peu visibles en dilatométrie absolue.

III - 2 - 1 - 2 - But poursuivi et description des expériences à réaliser

L'expérience précédente nous indique la présence de deux points singuliers, l'un à 470° C dont l'origine est évidemment liée à la transformation ordre - désordre, l'autre à 250° C dont la nature est inconnue.

Toutefois, cette dernière anomalie correspond à la température de la transformation eutectoïde signalée par SHINODA et AMANO (6). On s'attendait à observer un palier, ce qui n'est pas le cas.

Les questions, qui se posent concernant cette anomalie, sont les suivantes :

- 1) Existe-t-elle dans les phases adjacentes α et γ ?
- 2) Se manifeste-t-elle à l'intérieur de la totalité du domaine β' et la température qui la caractérise évolue-t-elle en fonction de la composition ?
- 3) L'allure des courbes évolue-t-elle lorsque la phase β' est mélangée avec les autres phases α , γ ?
- 4) L'évolution de la température a-t-elle une influence sur le phénomène (au chauffage ou au refroidissement) ?
- 5) Facteur temps ? : l'influence du temps ne sera pas étudiée dans le cadre de ce travail.
- 6) Enfin, dans un domaine un peu différent, la transformation martensitique est-elle décelable par dilatométrie ?

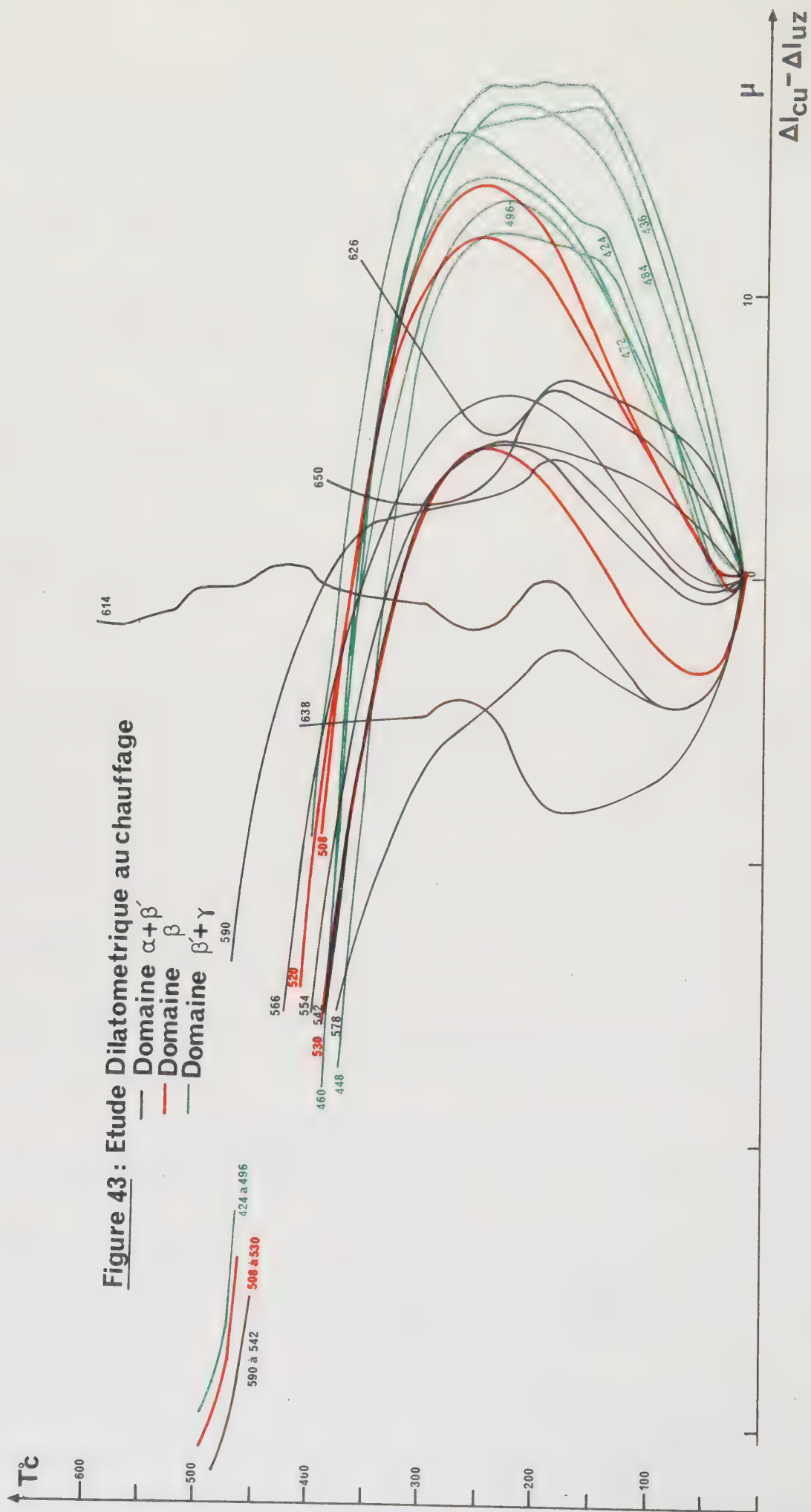
III - 2 - 1 - 3 - Description des expériences et commentaires

III - 2 - 1 - 3 - 1 - Expériences préalables concernant les phases α et γ

Les coefficients moyens de dilatation des phases α et γ sont mesurés à partir des courbes de dilatométrie absolue.

$$\begin{array}{ll} \text{Phase } \alpha & : (\alpha_m)_{20}^{450} \times 10^{-6} = 19,1 \\ \text{(20 \% de zinc)} & \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{Phase } \gamma & : (\alpha_m)_{20}^{450} \times 10^{-6} = 22,84 \\ \text{(65 \% de zinc)} & \end{array}$$

Visiblement, aucune anomalie n'apparaît sur les courbes obtenues (figure 42).



III - 2 - 1 - 3 - 2 - Comparaison de β' avec les phases hétérogènes voisines (à l'échauffement)

Les courbes sont présentées (figure 43).

Les deux points singuliers (470° - 250°) apparaissent pour tous les échantillons ayant subi un recuit de normalisation. C'est-à-dire qu'ils existent dans tout le domaine de la phase β' , et également dans les deux domaines biphasés : $\alpha + \beta'$, $\beta' + \gamma$.

En ce qui concerne le domaine $\beta' + \gamma$, la transformation située au voisinage de 250° C est plus étalée.

D'après ces courbes, il est possible de calculer un coefficient moyen de dilatation entre chaque point singulier (tableau 7).

TABLEAU 7

<u>Domaine $\alpha + \beta'$</u> (faible quantité de β')	$(\alpha_m)_{20}^{450} \times 10^{-6}$	=	650	614
			20,14	20,60

Domaine $\alpha + \beta'$

	602	590	578	566	554	542	530	520
$(\alpha_m)_{20}^{250} \times 10^{-6}$	20,61	20,73	21,25	20,93	21,43	21,83	21,53	21,35
$(\alpha_m)_{250}^{450} \times 10^{-6}$	21,12	21,82	23,07	24,02	25,65	25,86	26,64	27,21

Domaine β'

$$(\alpha_m)_{20}^{250} \times 10^{-6} = 21,58$$
$$(\alpha_m)_{250}^{450} \times 10^{-6} = 29,40$$

Domaine $\beta' + \gamma$

	484	478	460	448	436	424
$(\alpha_m)_{20}^{140} \times 10^{-6}$	23,68	22,63	23,25	23,12	23,77	21,80
$(\alpha_m)_{140}^{250} \times 10^{-6}$	21,38	21,58	21,23	21,69	21,55	22,19
$(\alpha_m)_{250}^{450} \times 10^{-6}$	31,39	22,86	30,81	32,32	30,05	29,90

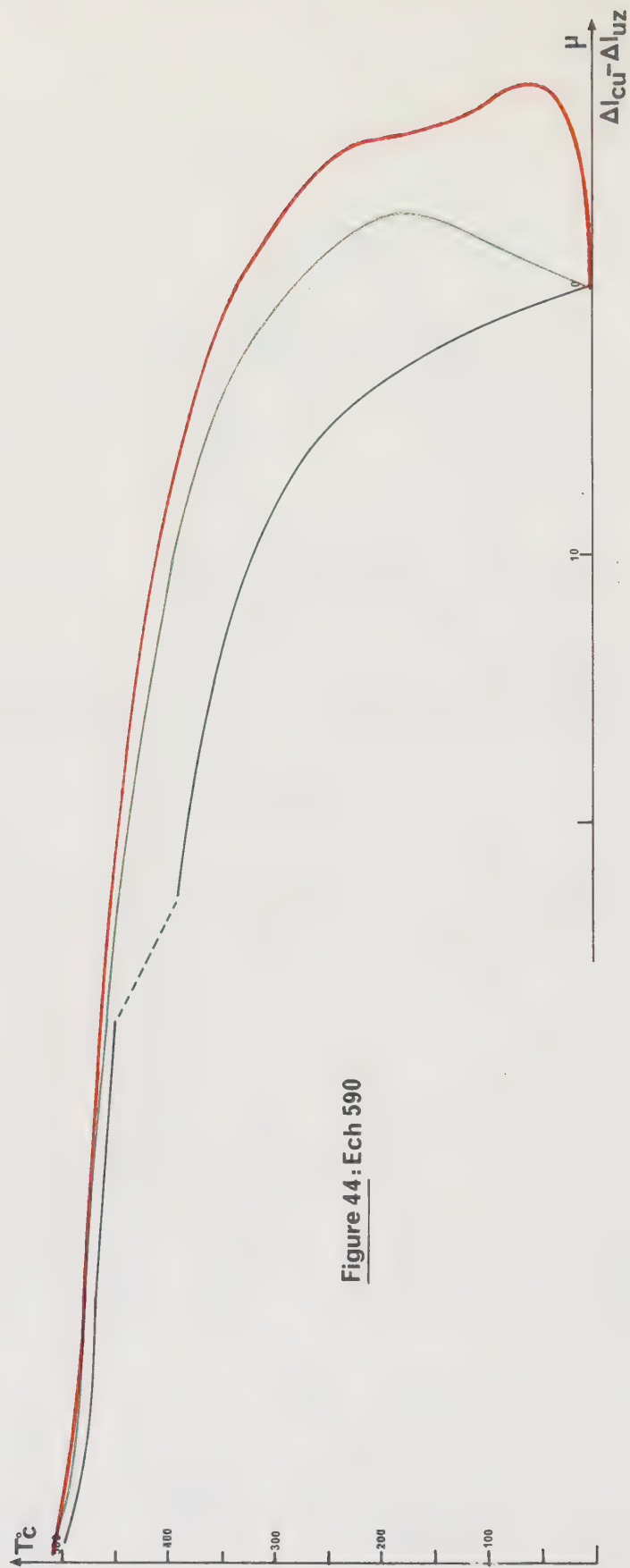
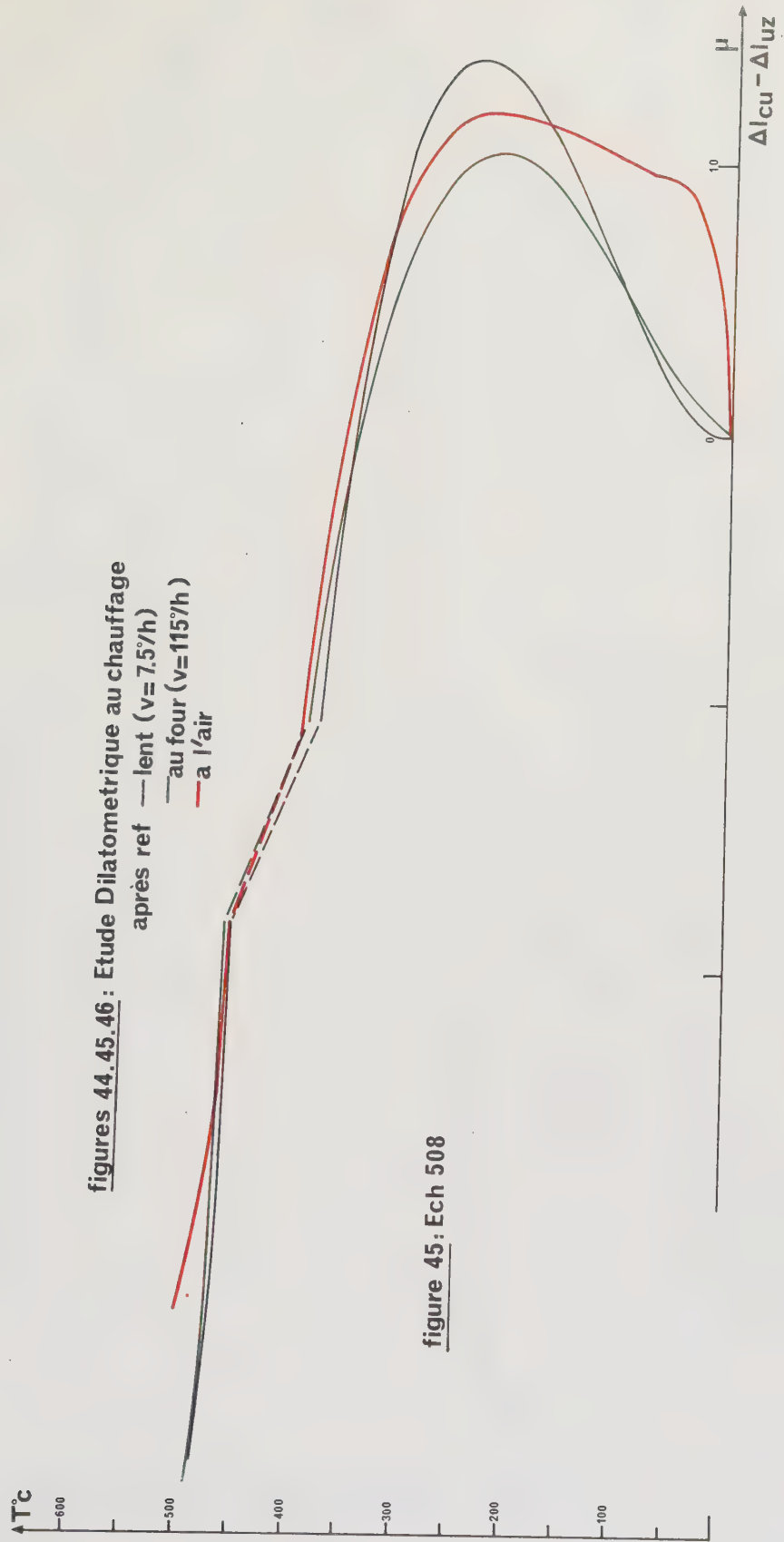


Figure 44 : Ech 590



figures 44.45.46 : Etude Dilatometrique au chauffage

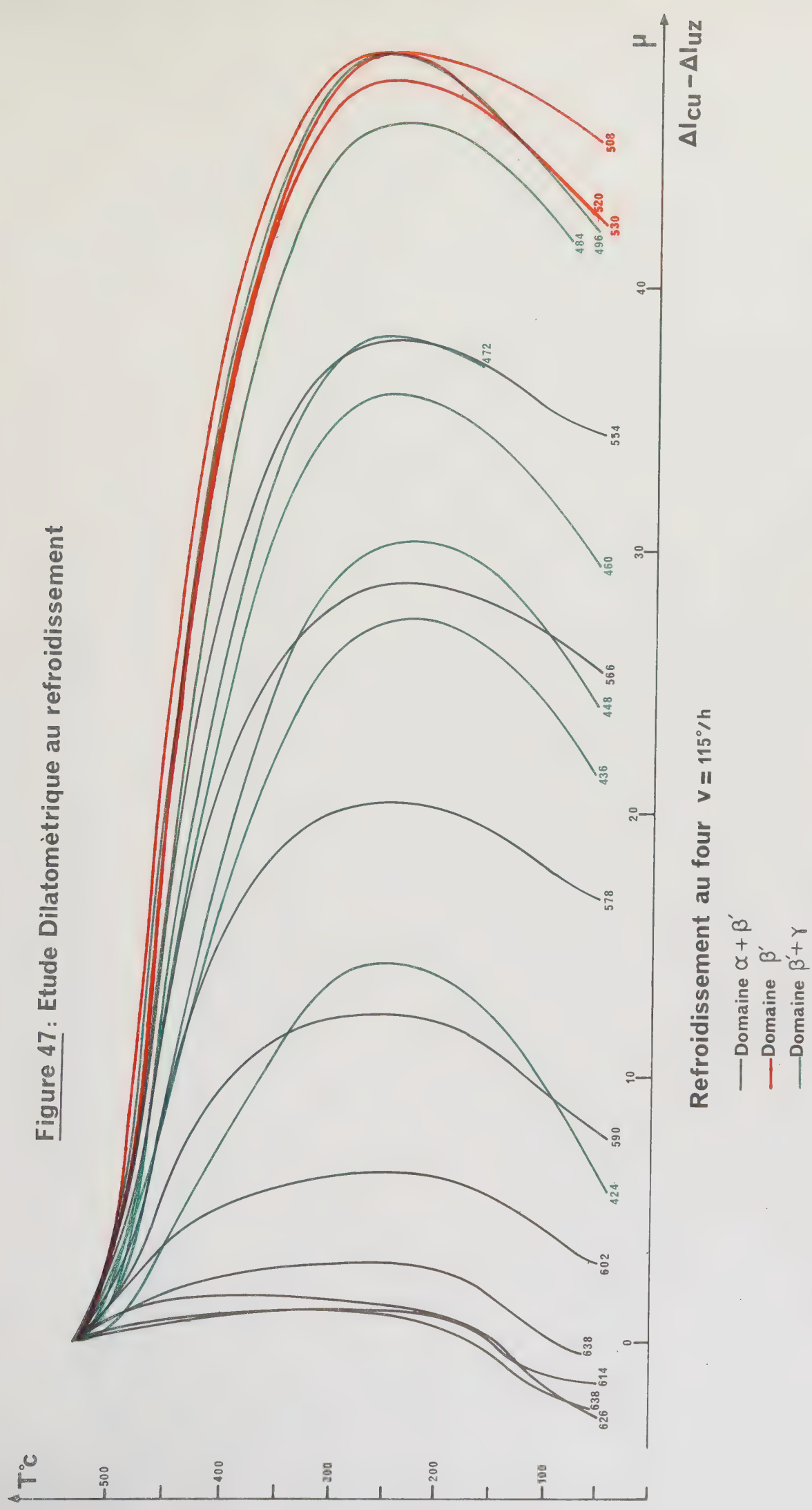
après ref — lent ($v=7.5^{\circ}/\text{h}$)
 — au four ($v=115^{\circ}/\text{h}$)
 — a l'air

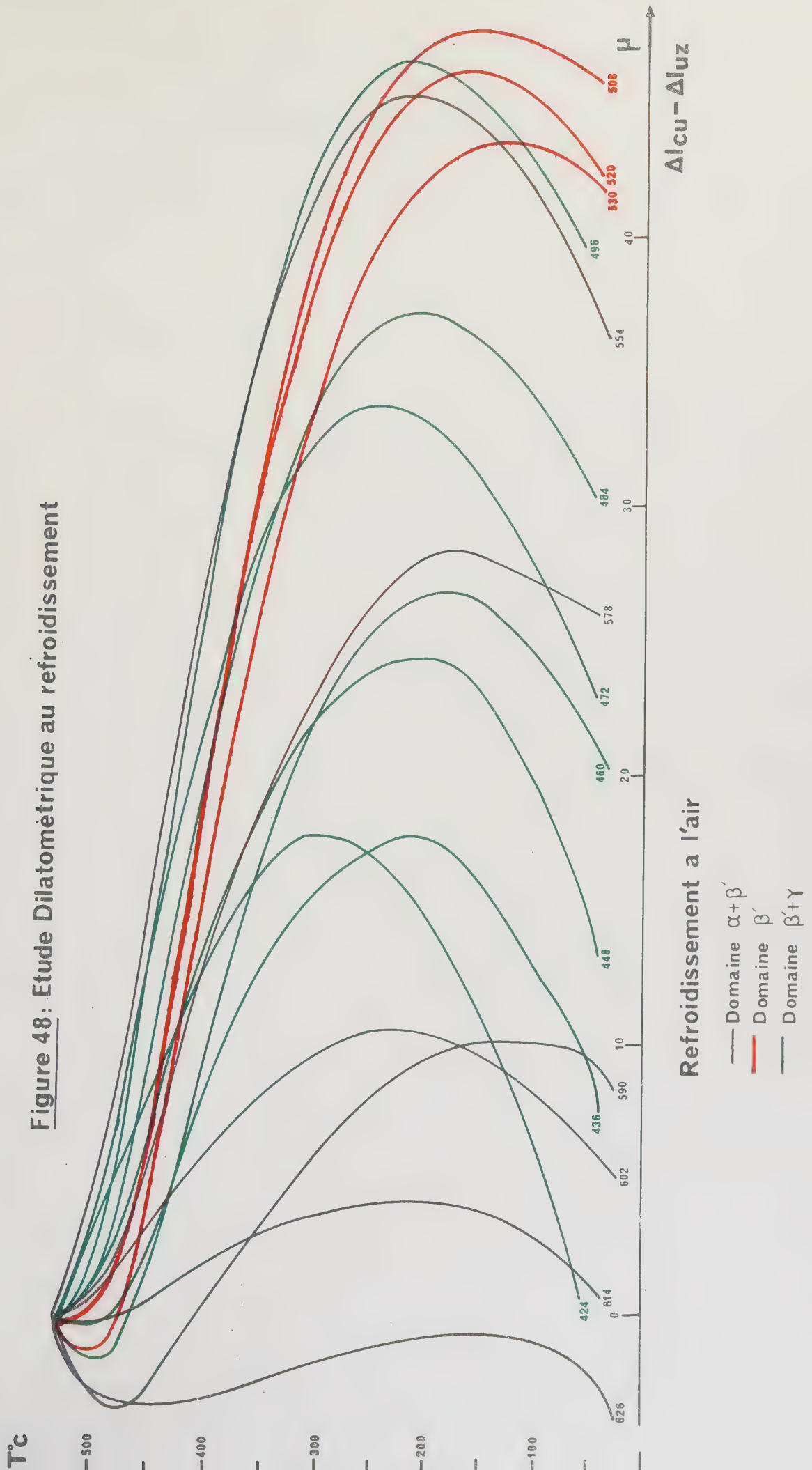
figure 45 : Ech 508

Figure 46: Ech 460



Figure 47: Etude Dilatométrique au refroidissement





III - 2 - 1 - 3 - 3 - Influence du traitement thermique préalable

Deux types d'expériences sont réalisés :

La première expérience concerne l'étude au chauffage après différents traitements thermiques préalables :

- refroidissement lent programmé : $7,5^{\circ}/h$
- refroidissement au four : $115^{\circ}/h$
- refroidissement à l'air.

La seconde expérience est l'étude au refroidissement. Nous avons sélectionné deux modes de refroidissement :

- refroidissement au four
- refroidissement à l'air.

En ce qui concerne la première expérience, les résultats sont présentés par une série de courbes dans les trois domaines : $\alpha + \beta'$, β' , $\beta' + \gamma$ (figures 44, 45, 46).

La transformation située vers $250^{\circ} C$ s'étale légèrement lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Ce phénomène est plus marqué dans le domaine $\beta' + \gamma$.

La transformation ordre - désordre a toujours lieu à $470^{\circ} C$.

Dans la seconde expérience, les deux points singuliers ($250^{\circ} - 470^{\circ} C$) se retrouvent également pour les deux modes de refroidissement (figures 47 et 48).

La différence de dilatation entre échantillon - étalon est maximum vers $250^{\circ} C$ pour chaque échantillon et croît avec la quantité de phase β' . Ce phénomène implique que la transformation de type inconnu est étroitement liée à la phase β' .

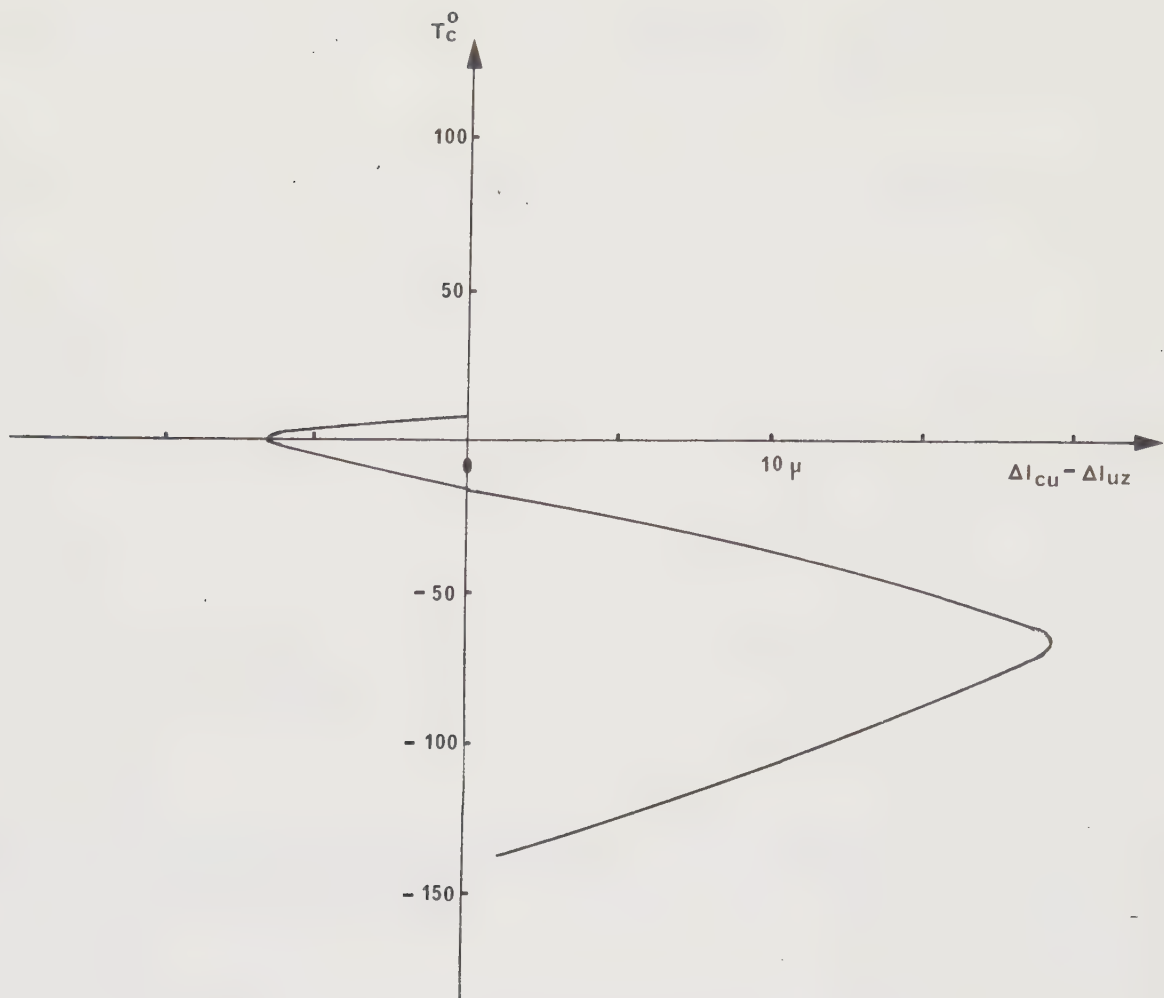


FIGURE 49 - DILATOMETRIE EN BASSE TEMPERATURE : DE $20^{\circ}C$ à $-180^{\circ}C$
Echantillon 448.

III - 2 - 1 - 3 - 4 - Dilatométrie en basse température

L'ensemble constitué par échantillon - étalon, tubes support, est immergé dans un bain réfrigérant (azote liquide) contenu dans un dewar.

Les courbes dilatométriques sont enregistrées de la température ambiante à la température de l'azote liquide ($- 180^{\circ} \text{C}$) et inversement.

Deux anomalies apparaissent sur les courbes (exemple : figure 49) et leurs positions varient suivant la teneur en zinc.

Ces anomalies correspondent au début (M_s) et à la fin (M_f) de la transformation martensitique signalée par POPS et MASSALSKI (8). Les points détectés au refroidissement sont retrouvés au réchauffage avec une légère hystérésis, ce qui prouve que cette transformation est réversible.

Nos résultats (tableau 8) permettent d'établir un diagramme complet (figures 50 et 51) dans tous les domaines d'existence de la phase β' (de 38 % à 56 % de zinc en poids).

De 20°C à $- 180^{\circ} \text{C}$

ECHANTILLON	448	484	508	530	554	590	614
M_s en $^{\circ} \text{C}$	0	- 60	+ 7	+ 3	- 40	- 100	- 23
M_f en $^{\circ} \text{C}$	- 65	- 120	- 40	- 90	- 105	- 120	- 95

De $- 180^{\circ} \text{C}$ à $+ 20^{\circ} \text{C}$

ECHANTILLON	448	484	508	530	554	590	614
M_s en $^{\circ} \text{C}$	- 7	- 27	+ 5	0	- 45	- 65	- 20
M_f en $^{\circ} \text{C}$	- 65	- 108	- 37	- 85	- 95	- 90	- 95

TABEAU 8

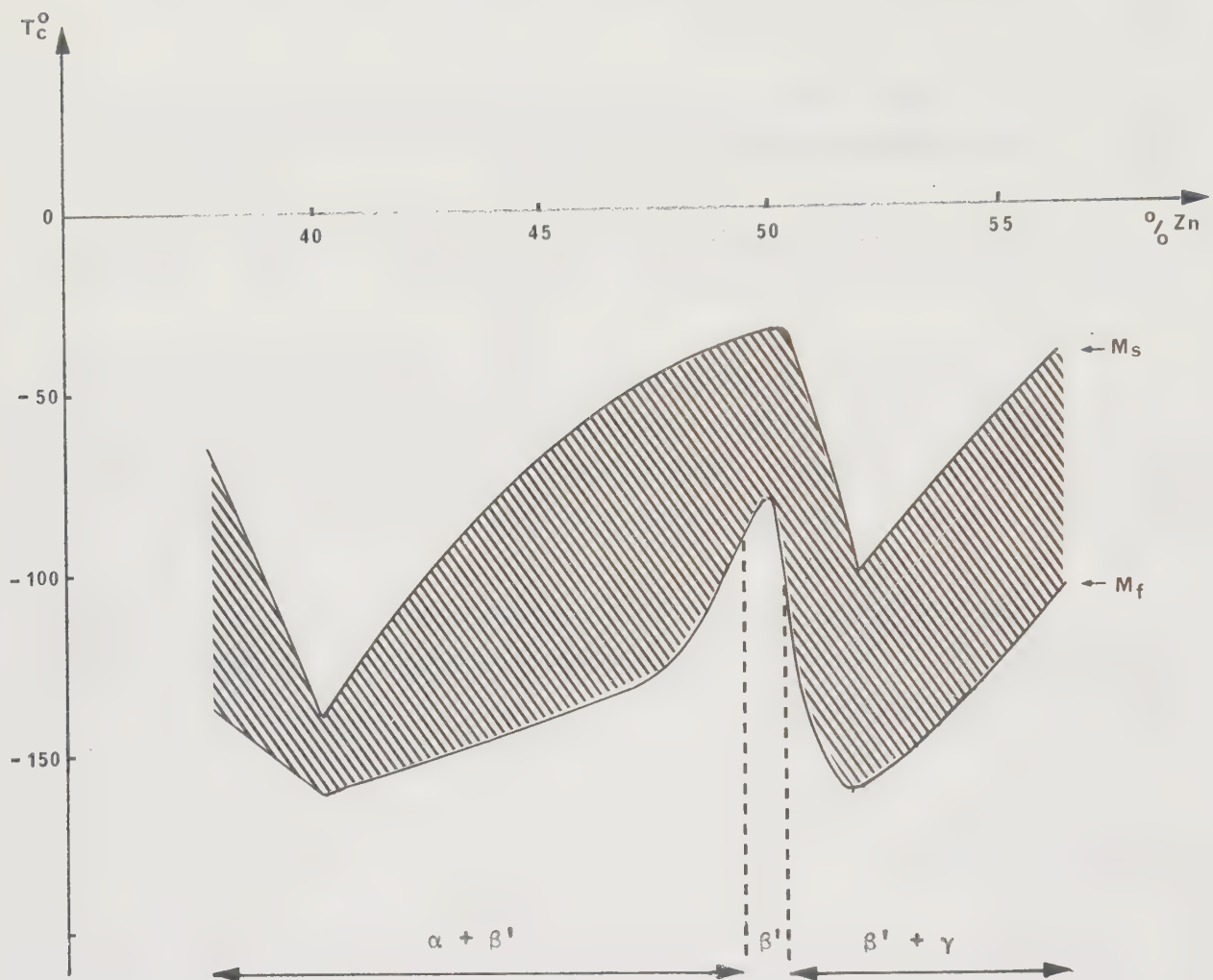


FIGURE 50 - INFLUENCE DE LA TENEUR EN ZINC SUR LA TRANSFORMATION
MARTENSITIQUE DES ALLIAGES $\alpha + \beta'$, β' , $\beta' + \gamma$
ETUDE AU REFROIDISSEMENT DE 20°C à -180°C

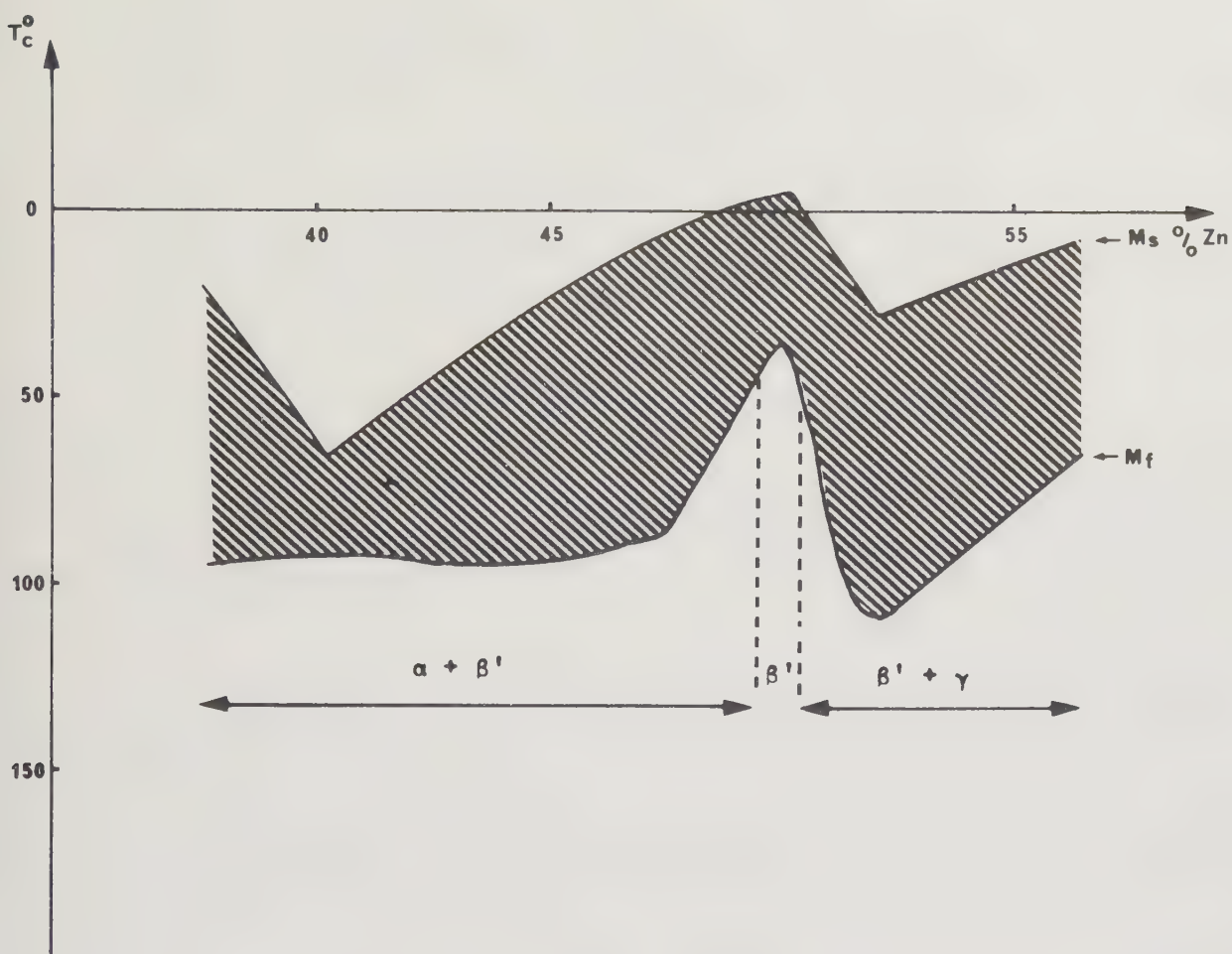


FIGURE 51 - INFLUENCE DE LA TENEUR EN ZINC SUR LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE DES ALLIAGES $\alpha + \beta'$, β' , $\beta' + \gamma$
ETUDE AU RECHAUFFAGE DE -180°C à 20°C

La plage de température ($M_s \rightarrow M_f$) dans laquelle s'effectue la transformation martensitique au voisinage de β' est à peu près constante.

Le milieu de cette plage est le plus élevé pour le domaine β' , donc la présence de α , de γ , a une très grande influence sur la transformation.

L'effet est plus marqué du côté de la phase γ que de la phase α , et l'on observe deux minima pour les compositions respectives : 40,5 et 51,5 % de zinc. Ces résultats complètent ceux obtenus par POPS et MASSALSKI (8).

III - 2 - 1 - 4 - Résumé des observations essentielles

L'étude dilatométrique confirme la transformation ordre - désordre et la transformation martensitique, en apportant d'intéressantes précisions sur cette dernière.

De plus, il existe une transformation au voisinage de 250° C, marquée par une très importante variation du coefficient de dilatation.

Cette transformation est spécifique de la phase β' , et elle existe au chauffage et au refroidissement, donc elle est réversible.

Elle est pratiquement indépendante de la vitesse de refroidissement imposée. Ses caractéristiques semblent dépendre uniquement de la présence de la phase γ .

Cette étude dilatométrique préalable nécessiterait d'être complétée par une étude concernant l'influence du temps.

III - 2 - 2 - Analyse thermique différentielle (A T D)

Nous effectuons une montée linéaire de la température et à la vitesse de $10^{\circ}/\text{mn}$.

Les courbes enregistrées donnent la différence de température entre l'échantillon et le témoin (cuivre pur) en fonction de la température.

Les échantillons utilisés sont situés dans les trois domaines : $\alpha + \beta'$, β' , $\beta' + \gamma$.

Les figures 52 et 53 représentent les courbes au chauffage ($v = 10^{\circ}/\text{mn}$) et au refroidissement (à l'air) pour les échantillons 508, 590, 448.

Sur toutes les courbes on observe un pic dissymétrique à la température de 470° C .

Pour les températures inférieures à 470° C , on a un effet progressif sur un large domaine, puis à partir de 470° C il se produit une chute brutale de la courbe. Ce phénomène correspond à ce que l'on attend d'une transformation ordre - désordre.

Cette transformation est endothermique au chauffage et elle se produit également au refroidissement avec légère hystérésis, donc elle est réversible.

Aucune anomalie n'apparaît dans la zone 250° C , mais la ligne de base est très mauvaise dans ce domaine.

Les effets thermiques liés à la transformation ordre - désordre sont très faibles (signaux de l'ordre du microvolt) et il est possible que ceux provenant de la transformation à 250° C soient encore plus faibles, d'où l'absence d'accident sur la courbe.

D'autre part, plusieurs essais ont été réalisés en basse température ($- 180^{\circ} \text{ C}$), mais aucun pic n'apparaît, la transformation martensitique n'est pas visible.

Les résultats obtenus par cette méthode s'avèrent décevants. De ce fait, nous n'avons pas poursuivi cette technique.

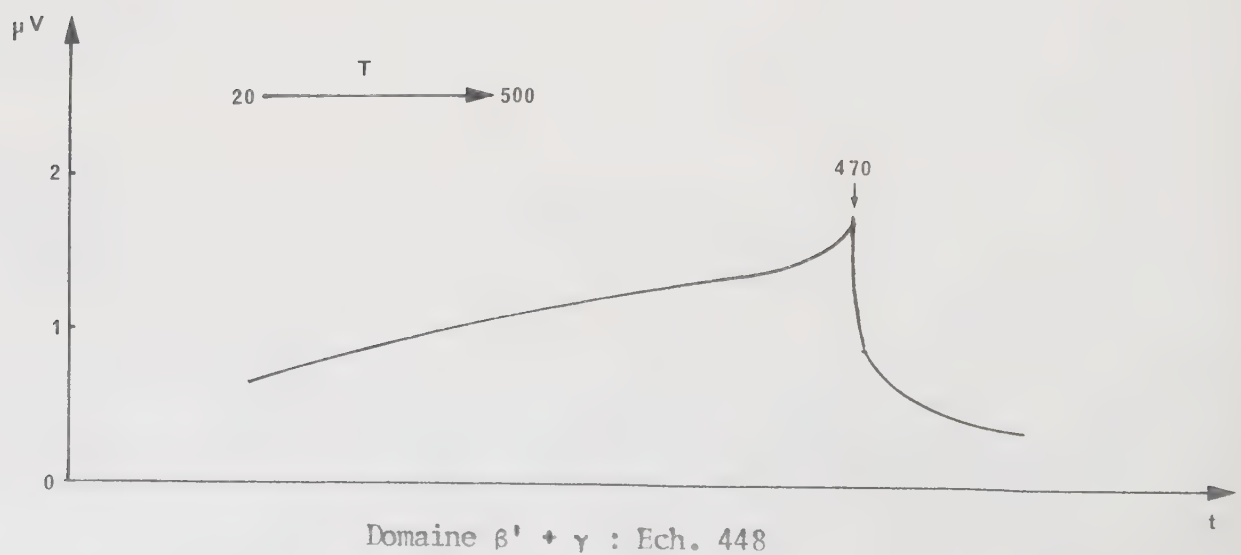
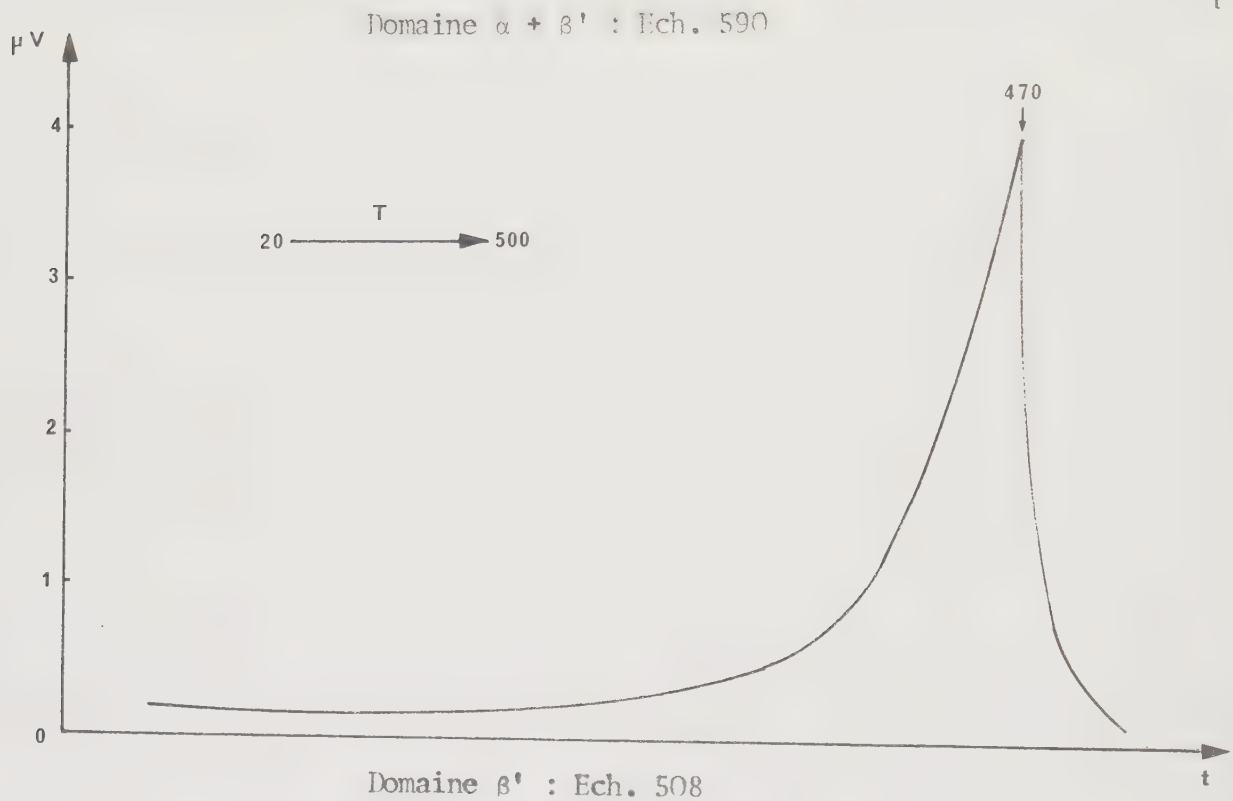
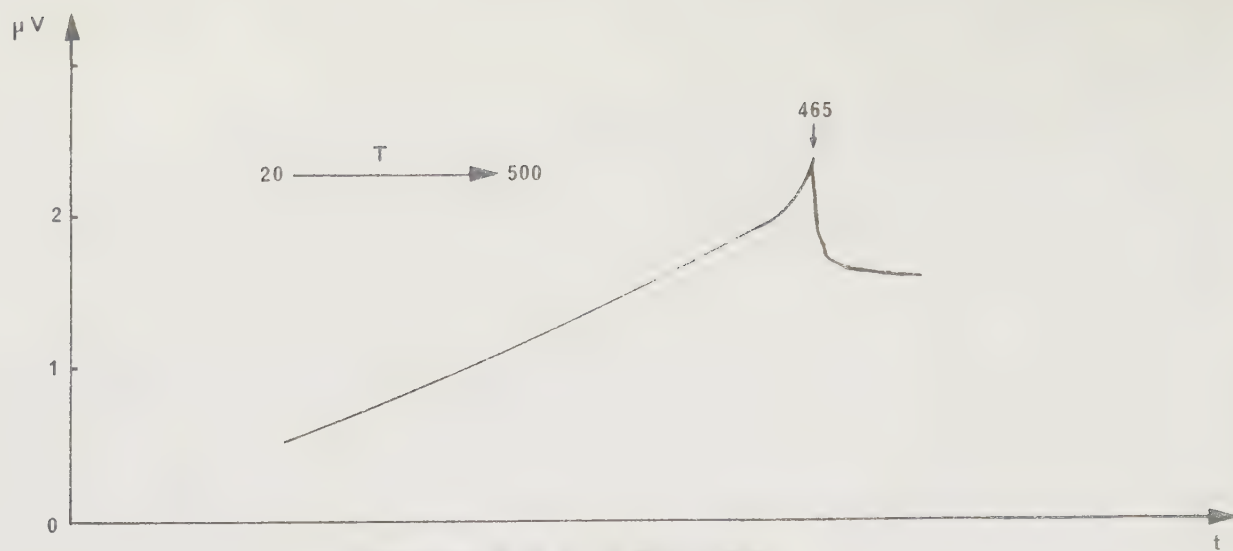


FIGURE 52 - COURBES A T D AU CHAUFFAGE

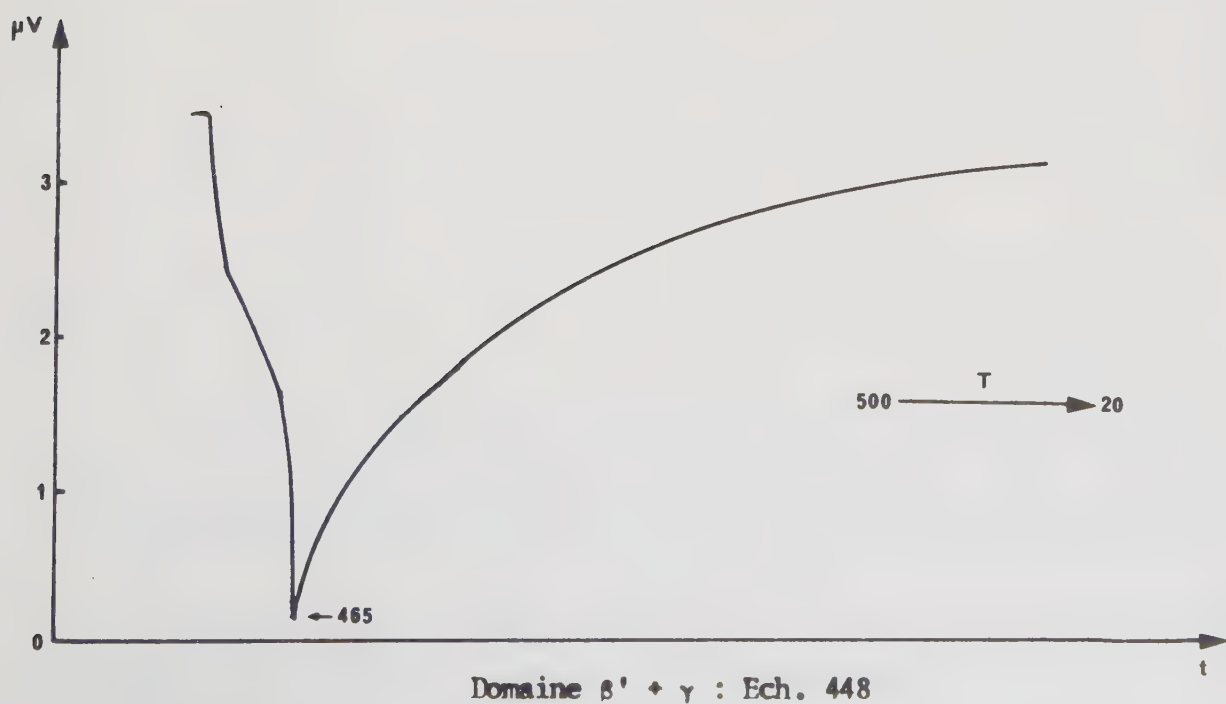
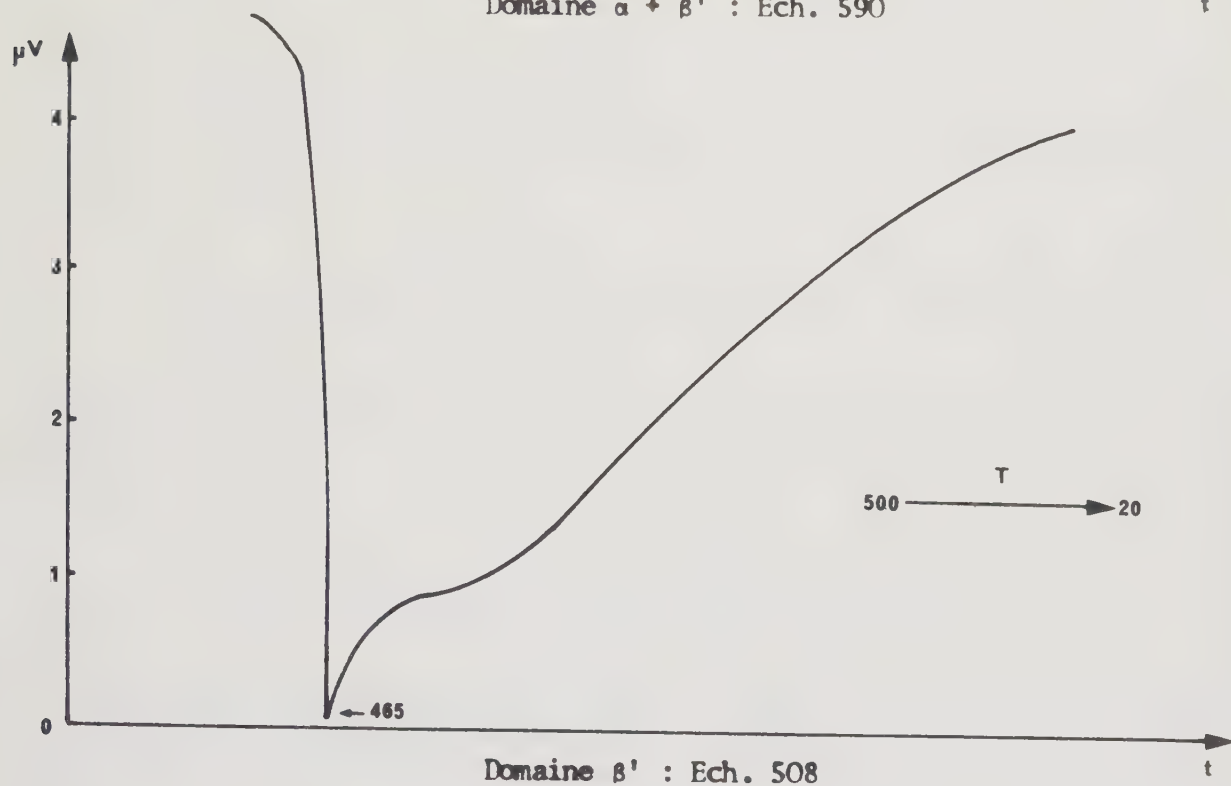
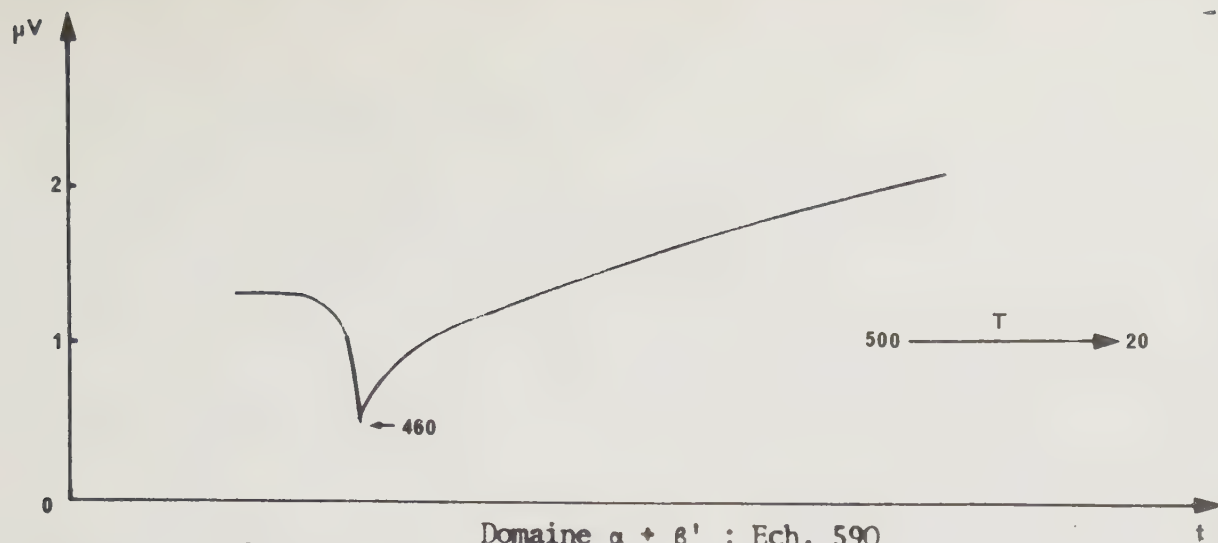


FIGURE 53 - COURBES A T D AU REFROIDISSEMENT (air)

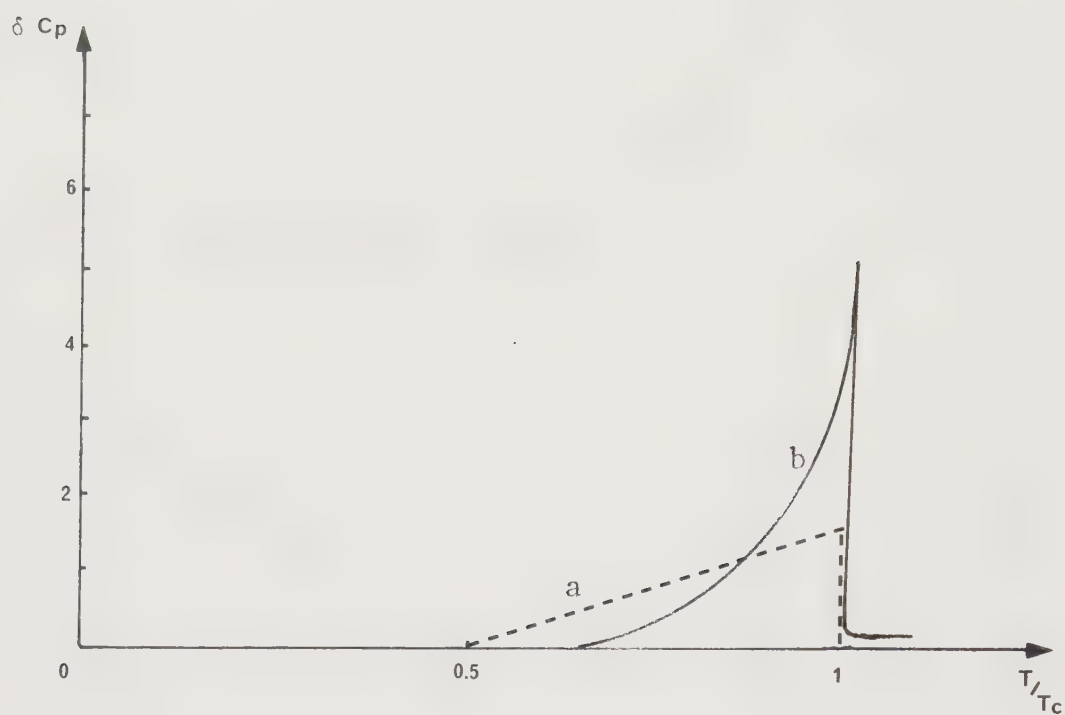


FIGURE 54 - CHALEUR SPECIFIQUE (unités arbitraires)
EN FONCTION DE T/T_c

Courbe a : approximation théorique de BRAGG et WILLIAMS

Courbe b : déduite des observations expérimentales (36)

III - 2 - 3 - Chaleur spécifique

A la suite des résultats négatifs obtenus par A T D, nous nous sommes demandé si des mesures de chaleur spécifique ne nous permettraient pas de confirmer l'anomalie décelée par dilatométrie.

Ne disposant pas de l'appareillage nécessaire, nous avons exploité la bibliographie existante.

Celle-ci est très abondante, car la transformation $\beta \rightarrow \beta'$ est l'une des premières transformations α étudiées, elle est également très décevante, car les auteurs ont surtout exploré la zone au voisinage du point critique et n'ont pas étudié, de façon systématique, le domaine des températures très inférieures à T_c .

Nous utiliserons les résultats expérimentaux de SYKES et WILKINSON (36).

La variation de chaleur spécifique supplémentaire observée expérimentalement est assez différente des prévisions déduites de la théorie de BRAGG et WILLIAMS (figure 54).

L'anomalie de chaleur spécifique est étalée sur un domaine de température plus restreint et le pic est plus élevé.

L'aire limitée par la courbe δC_p donne l'enthalpie de la transformation ordre - désordre, soit en faisant $\delta = 0$ (δ paramètre d'ordre)

$$\Delta H = \frac{1}{2} R T_c$$

Pour le laiton β , le point α est à 743° K, d'où $\Delta H = 730$ cal/mole. La valeur expérimentale est de 630 cal/mole.

La faible valeur obtenue pour ΔH explique que le signal obtenu par A T D est très faible.

D'après la courbe expérimentale, la chaleur spécifique anormale ne s'annule pas à T_c . Elle existe au-dessus de T_c . En effet, l'ordre n'est pas entièrement détruit au-dessus de T_c , il subsiste l'ordre à courte distance.

Quoiqu'il en soit aucun résultat n'a pu être extrait de cette étude bibliographique confirmant ou infirmant une transformation à 250° C.

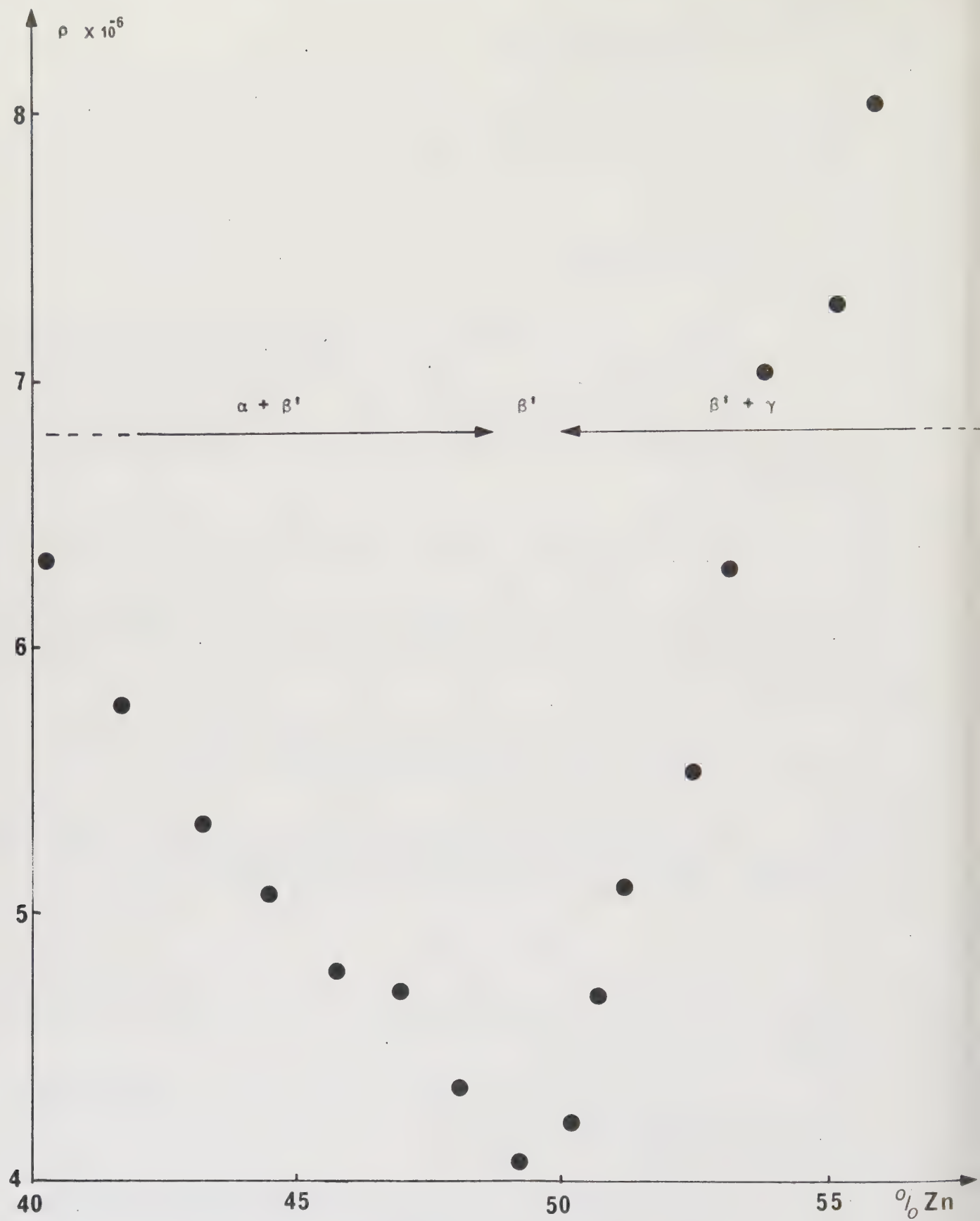


FIGURE 55 - RESISTIVITE EN FONCTION DE LA TENEUR EN ZINC
A LA TEMPERATURE AMBIANTE.

III - 2 - 4 - Analyse par thermorésistivité

III - 2 - 4 - 1 - Résistivité à température ambiante

Nous mesurons la résistivité à température ambiante des échantillons, qui ont subi un recuit à 600°, suivi d'un refroidissement lent.

Les valeurs (tableau 9) sont reportées en fonction de la teneur en zinc (figure 56).

I = 2,9 A	ECHANTILLON	L en mm	U en μ V	$\rho \times 10^{-6}$
Domaine $\alpha + \beta'$	650	50	485	6,56
	638	50	484	6,55
	626	50	478	6,47
	614	50	485	6,56
	602	50	472	6,39
	590	40	374	6,33
	578	40	342	5,78
	566	40	316	5,34
	554	40	300	5,08
	542	40	283	4,79
	530	40	279	4,72
	520	40	257	4,35
Domaine β'	508	40	240	4,07
Domaine $\beta' + \gamma$	496	40	249	4,22
	484	40	301	5,10
	472	40	327	5,53
	460	40	415	7,02
	448	40	430	7,27
	436	40	473	8,00
	424	40	628	10,62

TABLEAU 9

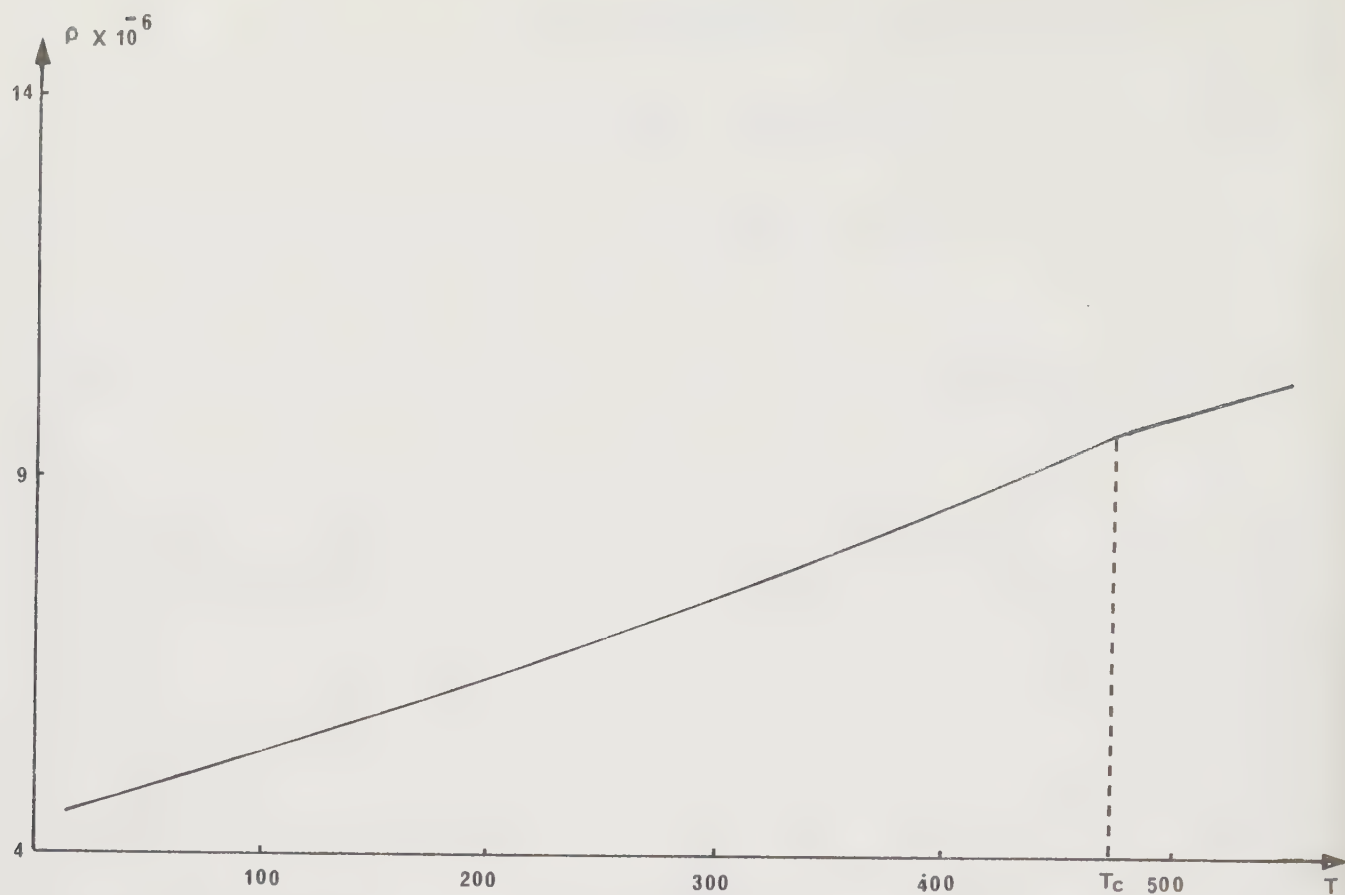


FIGURE 56 - VARIATION DE LA RESISTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
Ech. 602

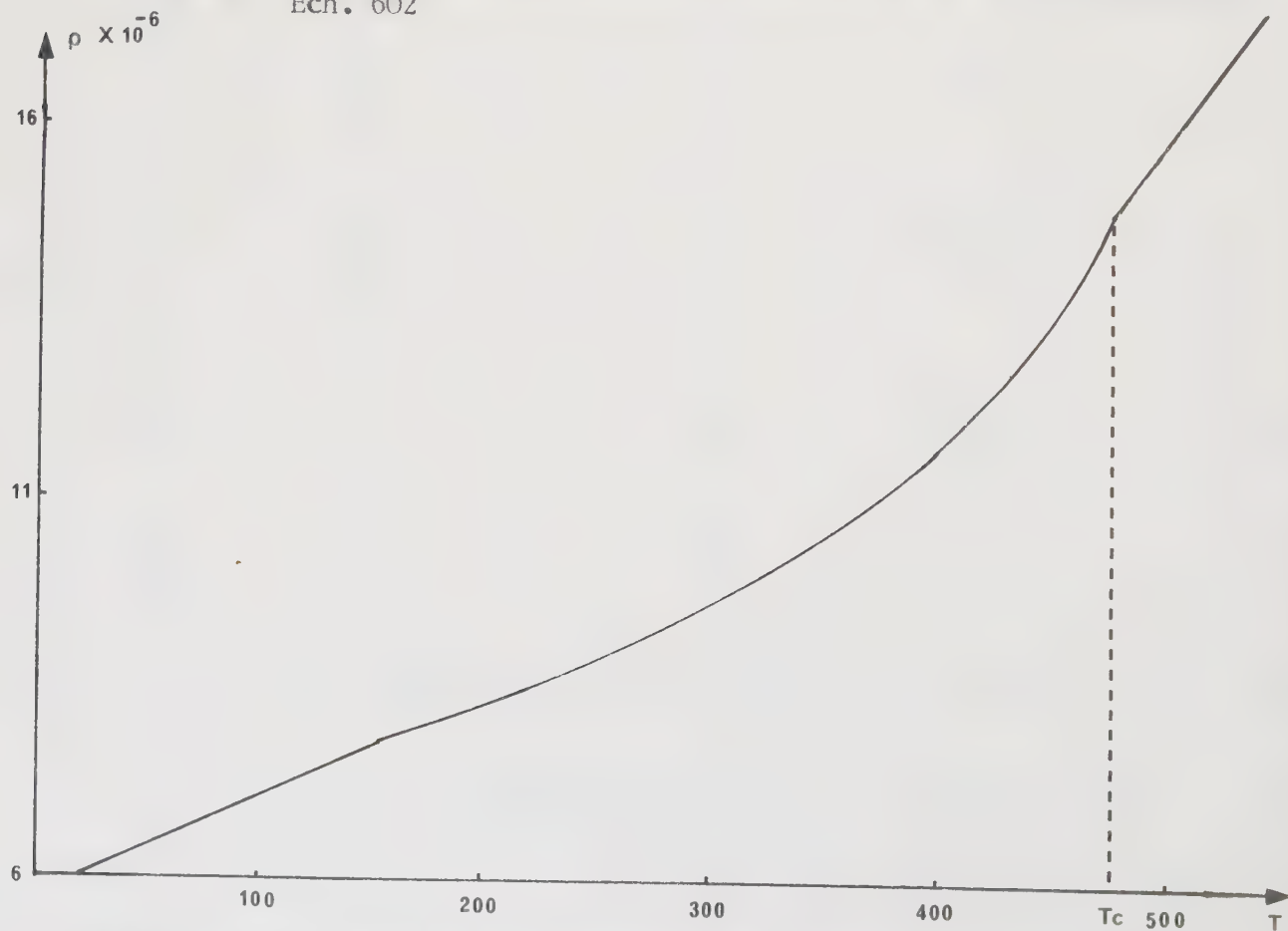


FIGURE 57 - VARIATION DE LA RESISTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
Ech. 508

Le minimum de résistivité observée pour l'alliage 508 (figure 56) montre l'effet maximum de l'ordre.

La même expérience est répétée sur des échantillons trempés à l'eau à partir de 500°C . La courbe obtenue est pratiquement identique à la précédente, car les valeurs ne diffèrent guère de 2 % des valeurs à température ambiante.

Les résultats suggèrent qu'il est impossible de maintenir la structure désordonnée par trempe et l'alliage à la température ambiante est toujours ordonné.

III - 2 - 4 - 2 - Résistivité en fonction de la température

III - 2 - 4 - 2 - 1 - Domaine 20°C à 500°C

Nous avons également mesuré pour tous les échantillons la résistivité en fonction de la température pour un refroidissement lent à partir d'une température supérieure à la valeur critique (T_c).

Nous n'avons pas jugé nécessaire de publier toutes les courbes.

Nous choisissons deux exemples : échantillon 602 - échantillon 508 (figures 56 et 57).

L'apparition de l'ordre se manifeste dans tous les domaines ($\alpha + \beta'$, β' , $\beta' + \gamma$) par une chute de la résistivité.

En effet, la résistivité a pour origine la diffusion des ondes électroniques par les défauts du réseau, y compris les vibrations thermiques.

Les ondes seront plus fortement diffusées dans une structure désordonnée que dans une structure ordonnée.

Les valeurs expérimentales sont indiquées dans le tableau 10. Aucune anomalie ne se manifeste au voisinage de 250°C .

T° C	ECHANTILLON 508		ECHANTILLON 602	
	U en μV	$\rho \times 10^{-6}$	U en μV	$\rho \times 10^{-6}$
20	180,5	4,07	283	6,39
100	226,5	5,11	321	7,24
150	253	5,71	346	7,81
200	288	6,50	367	8,28
250	324,5	7,32	393	8,87
300	365,5	8,25	414,5	9,35
350	401	9,05	442	9,97
400	452,5	10,21	470,5	10,62
450	542,5	12,24	500,5	11,29
500	610	13,77	523,5	11,81
540	662,5	14,95	560,5	12,64

TABLEAU 10

III - 2 - 4 - 2 - 2 - Domaine 20° C à - 100° C

Nous avons également réalisé quelques essais en basse température (de 20° C à - 100° C), afin de vérifier si la transformation martensitique a une influence sur la résistivité.

La transformation martensitique n'apparaît pas, car la variation de la résistivité est pratiquement linéaire (exemple : ~~figure 58~~ - Tableau 11).

T° C	U en μV	$\rho \times 10^{-6}$
20	124,5	4,07
0	112	3,66
- 20	99,25	3,25
- 40	89,5	2,93
- 60	80,5	2,63
- 80	71,25	2,33
- 100	57,25	1,87

TABLEAU 11

Echantillon 508 - L = 30 mm - $\emptyset$ = 5 mm - I = 2 A

III - 2 - 4 - 3 - Evolution de la résistivité en fonction du temps

Nous utilisons une éprouvette de l'alliage 508 ($L = 4,47$ cm), celle-ci est chauffée à 500° C, puis trempée à l'eau.

Les mesures sont réalisées immédiatement après la trempe ($t = 0$).

$t = 0$	$U = 247 \mu V$	$\rho = 4,33 \times 10^{-6} \Omega cm^2/cm$
$t = 30$ mn	239	$4,19 \times 10^{-6}$
$t = 60$ mn	235	$4,12 \times 10^{-6}$
$t = 120$ mn	232	$4,07 \times 10^{-6}$
Etat recuit	232	$4,07 \times 10^{-6}$

On constate que la résistivité varie pour un état donné au cours du temps et elle tend vers une limite au bout d'une durée de l'ordre de deux heures. Ce résultat est intéressant, car il montre, contrairement aux premières observations concernant la résistivité, que le système n'est pas en équilibre après trempe, et qu'il subit une légère évolution au cours du temps.

En rassemblant les résultats observés par ces diverses techniques, on constate que toutes, sans exception, confirment l'existence d'une transformation ordre - désordre à 470° C. Une seule d'entre elles (la dilatométrie) met en évidence un phénomène très net à 250° C, ainsi que l'existence de la transformation martensitique.

Il est remarquable que la transformation martensitique n'est décelée que par dilatométrie et ne s'observe pas dans le cas de l'analyse thermique différentielle et de la résistivité, et pourtant cette transformation existe.

Si la transformation à 250° C n'est pas observée par ces méthodes, cela ne prouve pas qu'elle n'existe pas.

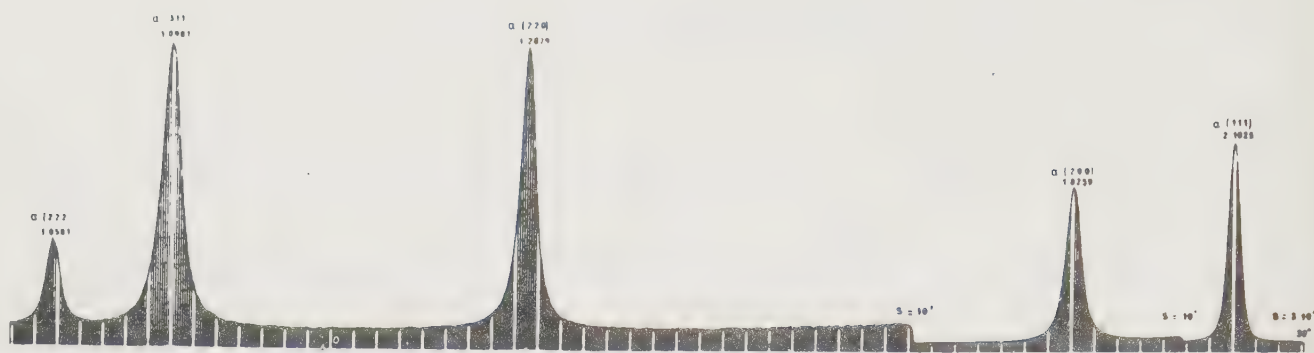


FIGURE 59 - DIAGRAMME R X : COMPOSE α

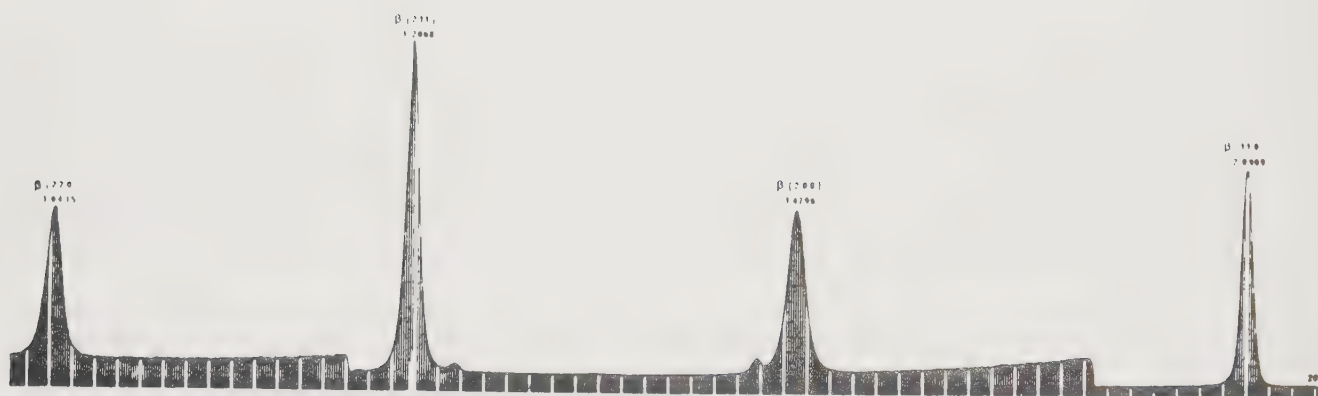


FIGURE 60 - DIAGRAMME R X : COMPOSE β'

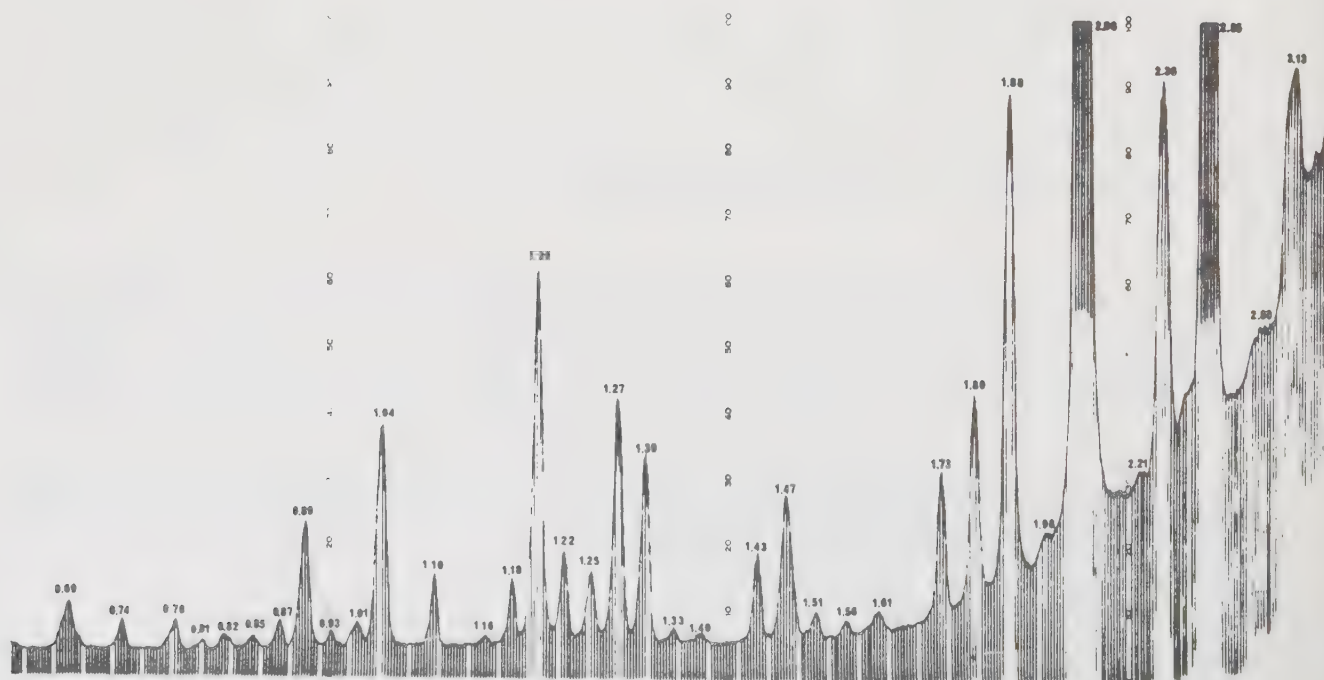


FIGURE 61 - DIAGRAMME R X : COMPOSE γ

III - 3 - ETUDE DES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES LAITONS

III - 3 - 1 - Etude par diffraction de rayons X

Cette étude a porté sur la mise en évidence éventuelle de raies nouvelles attribuables à d'autre phase, sur la variation d'intensité de certaines raies typiques en fonction du temps et sur l'évolution de la position de ces raies.

Le rayonnement K_{α} du cuivre est utilisé avec le montage SEEMAN-BOHLIN et les diagrammes sont enregistrés d'une façon générale de $\theta = 20^{\circ}$ à $\theta = 50^{\circ}$, soit de 2.5 Å à 1 Å.

III - 3 - 1 - 1 - Identification des phases à température ambiante

Pour le composé α , le diagramme enregistré (figure 59) comporte cinq raies dont les distances réticulaires et les plans cristallographiques sont les suivants :

d en Å	hkl
2.12	111
1.84	200
1.30	220
1.11	311
1.06	222

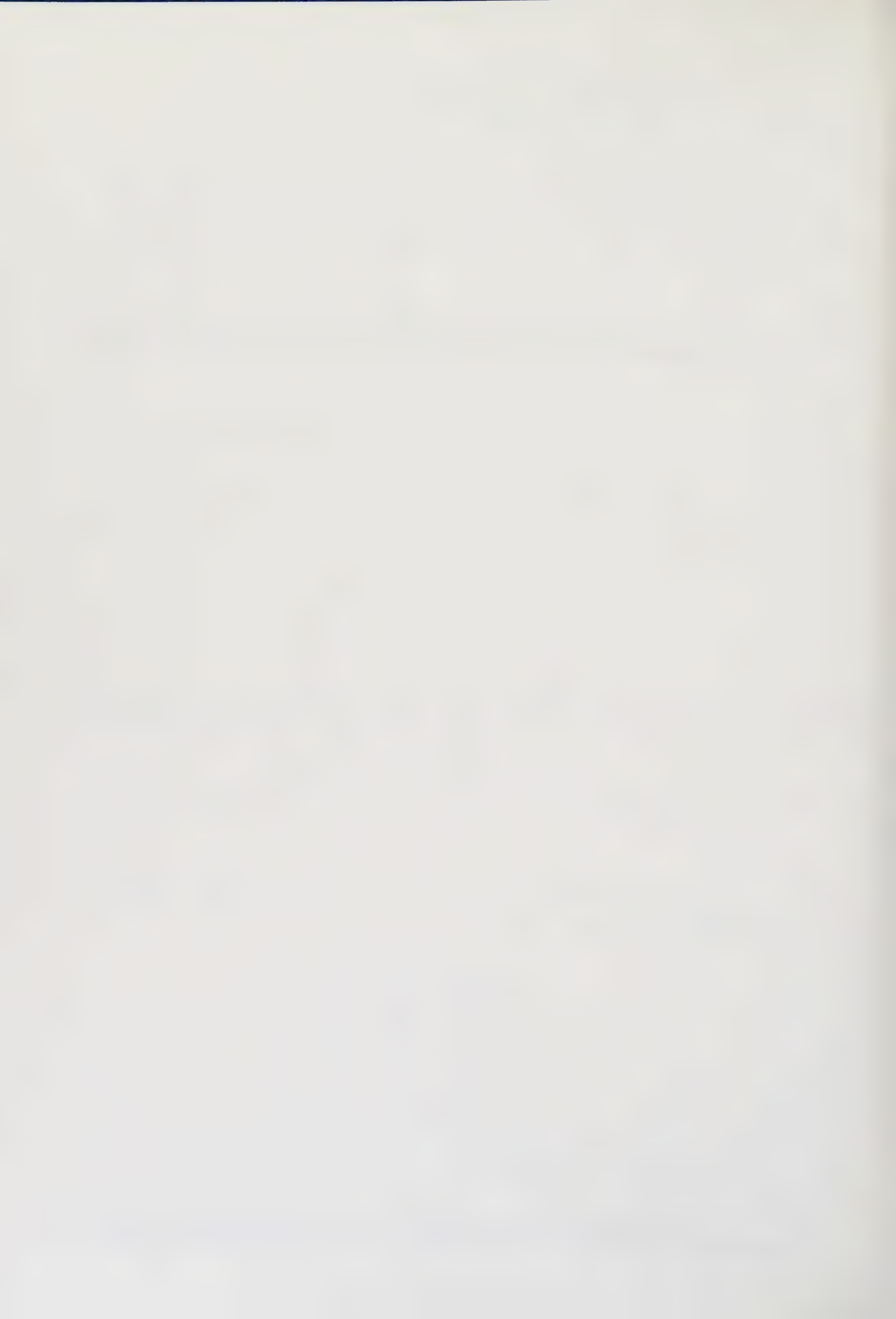
Le paramètre de la maille α , calculé à partir de ces valeurs, est de 3.70 Å.

Pour le composé β' , quatre raies sont observées dans l'intervalle angulaire choisi (figure 60).

d en Å	hkl
2.08	110
1.47	200
1.20	211
1.04	220

La valeur du paramètre de la maille β' est de 2.95 Å.

L'ensemble des raies observées correspond au système cubique centré. Cependant, le composé β' cristallise dans le système cubique simple.



Les raies supplémentaires (raies de surstructure), dont les positions calculées sont données ci-dessous, ne sont pas visibles.

d en Å	hkl
2.95	100
1.70	111
1.31	210

Ce résultat est facile à prévoir :

En effet, l'intensité des raies de surstructure est proportionnelle à $(f_{\text{Cu}} - f_{\text{Zn}})^2$. Cette quantité est très faible, car les facteurs de diffusion sont trop proches.

- Exemple : pour $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,3$ $f_{\text{Cu}} = 17,8$ $f_{\text{Zn}} = 18,2$

On peut chercher à améliorer les résultats en discutant du rôle et de la position de la raie excitatrice.

Si l'on utilise $\text{Cu } K_{\beta} = 1.392 \text{ Å}$, les rapports λ/λ_K pour le cuivre et le zinc sont respectivement 1,0085 et 1,08.

D'après les courbes donnant la correction du facteur de diffusion au voisinage de la discontinuité d'absorption, λ_K :

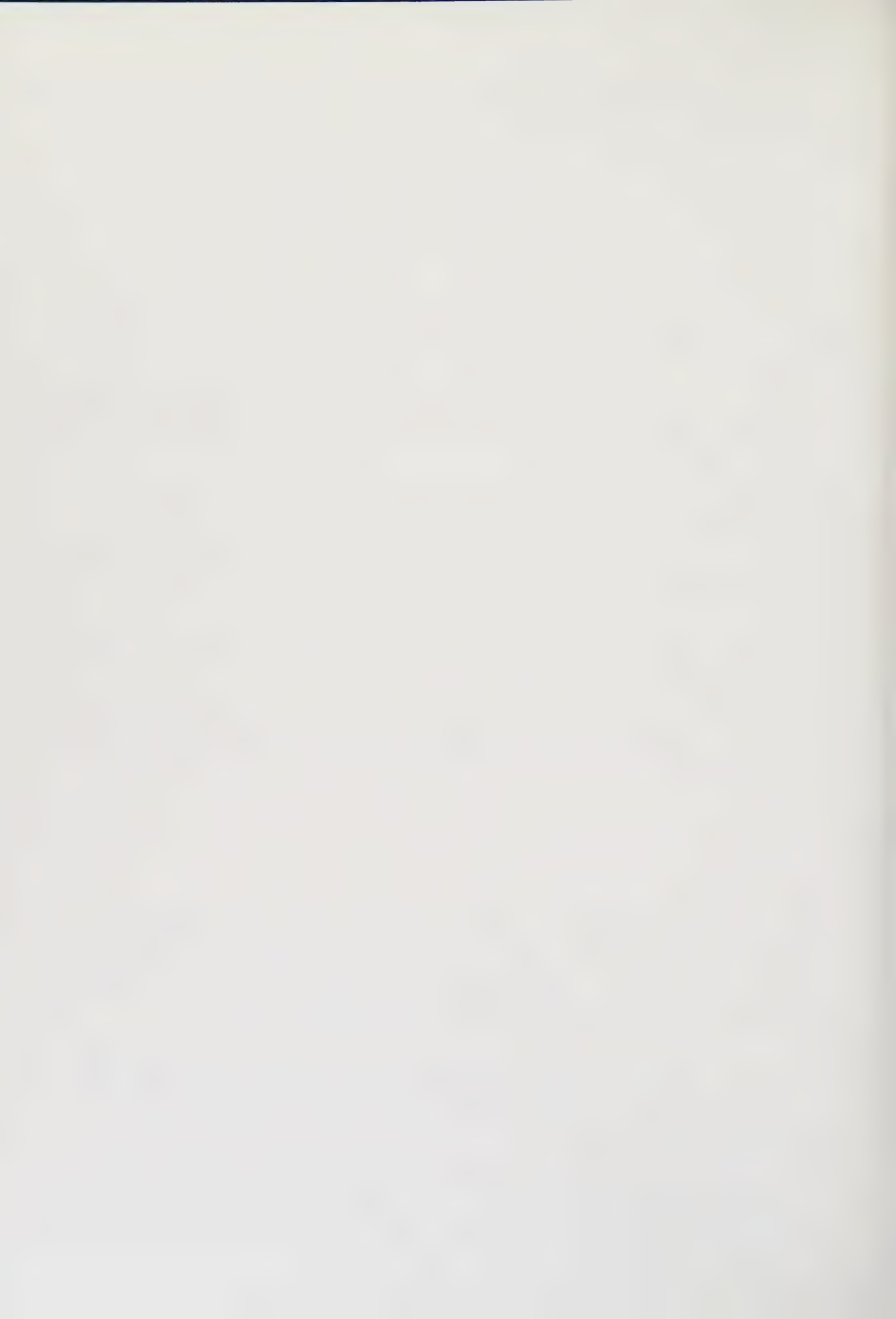
$$\Delta f_{\text{Cu}} = - 5,2 \quad \Delta f_{\text{Zn}} = - 2,8$$

$$f_{1\text{Cu}} = 12,6 \quad f_{1\text{Zn}} = 15,4$$

L'augmentation du contraste passe de 0,05 % à 4 %. Cependant, les raies de surstructure n'apparaissent pas, car le rayonnement K_{β} du cuivre est peu intense. Ainsi, il est impossible de visualiser les raies de surstructure à l'aide d'un rayonnement issu d'une anticathode de cuivre.

Il serait peut-être possible de les détecter avec la radiation K_{α} du zinc ($\lambda = 1.44 \text{ Å}$) très proche de l'une des limites d'absorption (λ_K du cuivre = 1.38 Å).

L'anticathode de zinc n'est pas commercialisée. Il est possible de réaliser une anticathode avec un tube démontable. Le fonctionnement demeure



un problème délicat, à cause de la basse température de volatilisation du zinc. Ceci entraîne que la durée de vie d'une telle anticathode doit être très faible.

Pour le composé γ , le diagramme (figure 61) comporte un nombre important de raies.

d en Å	hkl	d en Å	hkl
2.55	222	1.40	620
2.36	321	1.33	622
2.21	400	1.30	631
2.08 (*)	411	1.27	444
	330		543
1.98	420	1.25	550
1.88	332		710
1.80	422	1.22	640
			633
1.73	431	1.20 (*)	552
	510		721
1.61	521	1.18	642
1.56	440	1.16	730
1.51	530	1.12	651
	433		732
1.476(*)	600	1.10	800
	422		
1.43	611	1.04 (*)	660
	532		822

(*) Raies communes avec la phase β' .

Le paramètre calculé est de 8.85 Å. Il est intéressant de remarquer que le composé γ comporte toutes les raies de la phase β' et ces raies sont les raies principales.

D'où la difficulté de distinguer le composé β' du composé γ , surtout lorsque la quantité de γ est faible.



De nombreux diagrammes sont réalisés à partir d'états trempés. Les températures de trempe sont situées entre 250° et 450° C, et au-dessus de T_C (470°).

Aucun indice de raie différent de α , β , γ n'a pu être mis en évidence quelque soit le domaine étudié ($\alpha + \beta'$, β' ou $\beta' + \gamma$).

Cependant, les intensités des raies de la phase β' varient.

Il n'est pas possible d'essayer d'établir des relations ou de déduire des conclusions d'après le rapport des intensités des raies de la phase β' , car celle-ci est toujours constituée de grain très gros, et de ce fait il subsiste toujours une très forte orientation.

Le fait que les propriétés de la phase β' semblent varier au cours de temps ainsi que l'ont montré les mesures de résistivité nous a conduit à nous demander si ce même phénomène ne peut pas être décelé par radiocristallographie.

Nous avons donc étudié l'évolution des raies de la phase β' en fonction du temps, en choisissant l'échantillon 508 (chauffé à 500° , puis trempé à l'eau). Nous utiliserons les raies (211) β' et (200) β' , afin d'éviter le recouvrement avec d'autres raies et, dans ce cas, l'orientation n'est pas gênante, car la température de l'échantillon est constante et sa position reste fixe.

Nous suivons l'évolution du rapport $\frac{(211)}{(200)} \beta'$ au cours du temps :

t = 0 (immédiatement après la trempe)	$\frac{(211)}{(200)} = 3,08$
t = 30 mn	$\frac{(211)}{(200)} = 2,93$
t = 60 mn	$\frac{(211)}{(200)} = 2,76$
t = 120 mn	$\frac{(211)}{(200)} = 1,32$
Etat recuit	$\frac{(211)}{(200)} = 1,35$

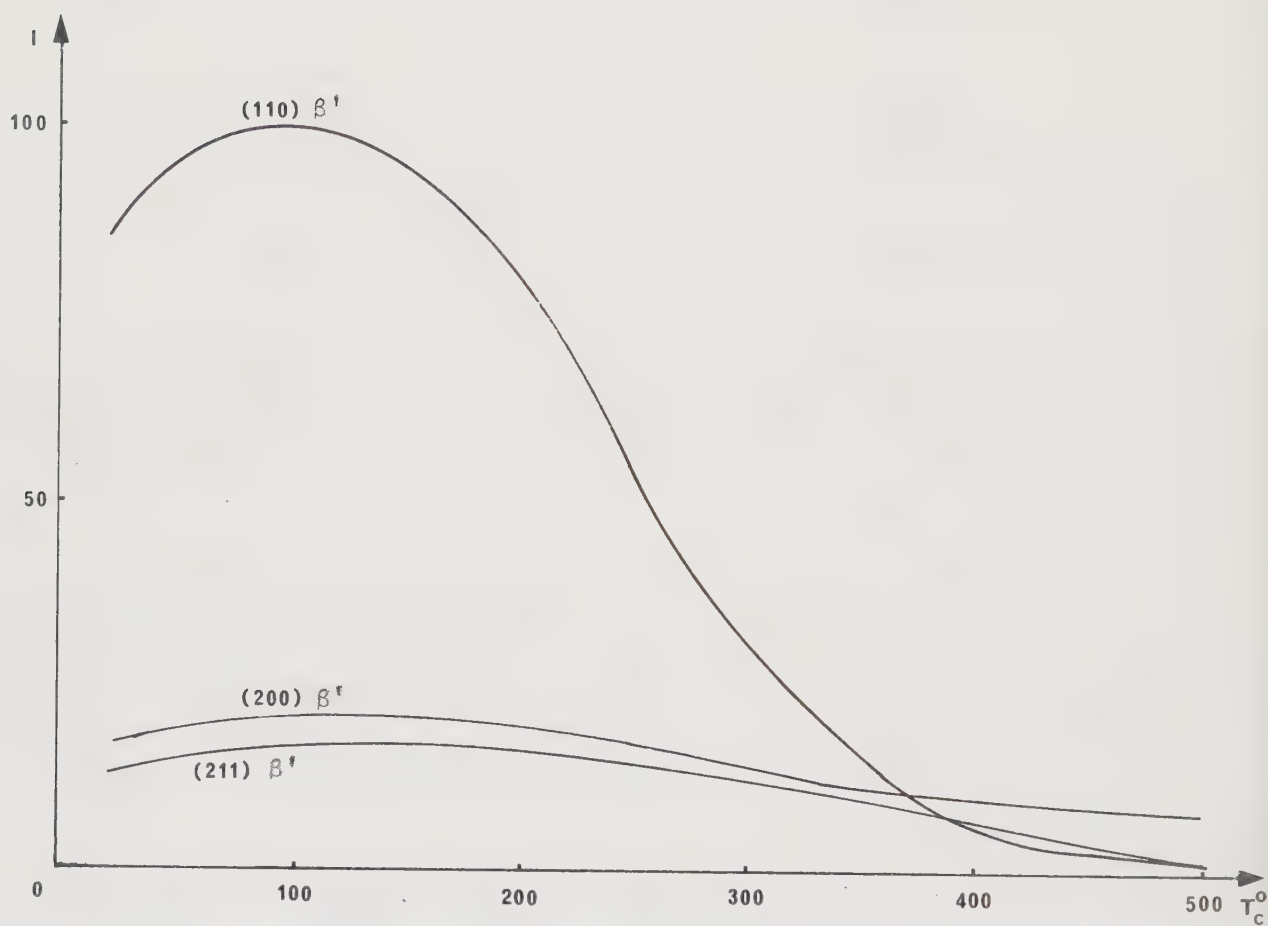


FIGURE 62 - VARIATIONS DES INTENSITES DES RAIES $(110)\beta'$, $(200)\beta'$ et $(211)\beta'$ POUR L'ECHANTILLON 508.

Le rapport $\frac{(211)}{(200)} \beta'$ varie de façon analogue à la résistivité car, deux heures après la trempe, on retrouve la même valeur que pour l'état recuit.

Ce phénomène apparaît également au niveau des caractéristiques mécaniques car, lorsque les essais sont réalisés immédiatement après la trempe, les propriétés mécaniques sont légèrement plus élevées.

- Exemple : échantillon 602 :

. Recuit 600° C - Refroidissement au four

Charge de rupture : 40 kg/mm²

Allongement : 47 %

Limite élastique : 12 kg/mm²

. Trempé à l'eau à 500° C

Charge de rupture : 43,1 kg/mm²

Allongement : 40 %

Limite élastique : 14,5 kg/mm²

III - 3 - 1 - 2 - Etude en fonction de la température : de 20° C à 600° C

On s'attendait à observer des anomalies au voisinage de 250° C, mais les résultats obtenus sont négatifs, car aucune raie, différente des composés α , β' , γ , n'apparaît sur les diagrammes.

Les seules variations observées concernent les intensités des raies de la phase β' , la figure 62 présente les variations des raies (110), (200), (211) pour l'échantillon 508, en fonction de la température.

L'axe des ordonnées est gradué en unités arbitraires. La valeur 100 est donnée à la raie la plus intense et l'on rapporte les intensités des autres raies (c/s) à cette valeur.

L'orientation très importante des cristaux ne nous permet pas de tirer des conclusions d'après l'évolution des raies.

La maille β' est calculée à partir de la position d'une raie et l'on peut suivre son évolution au cours de la montée en température.

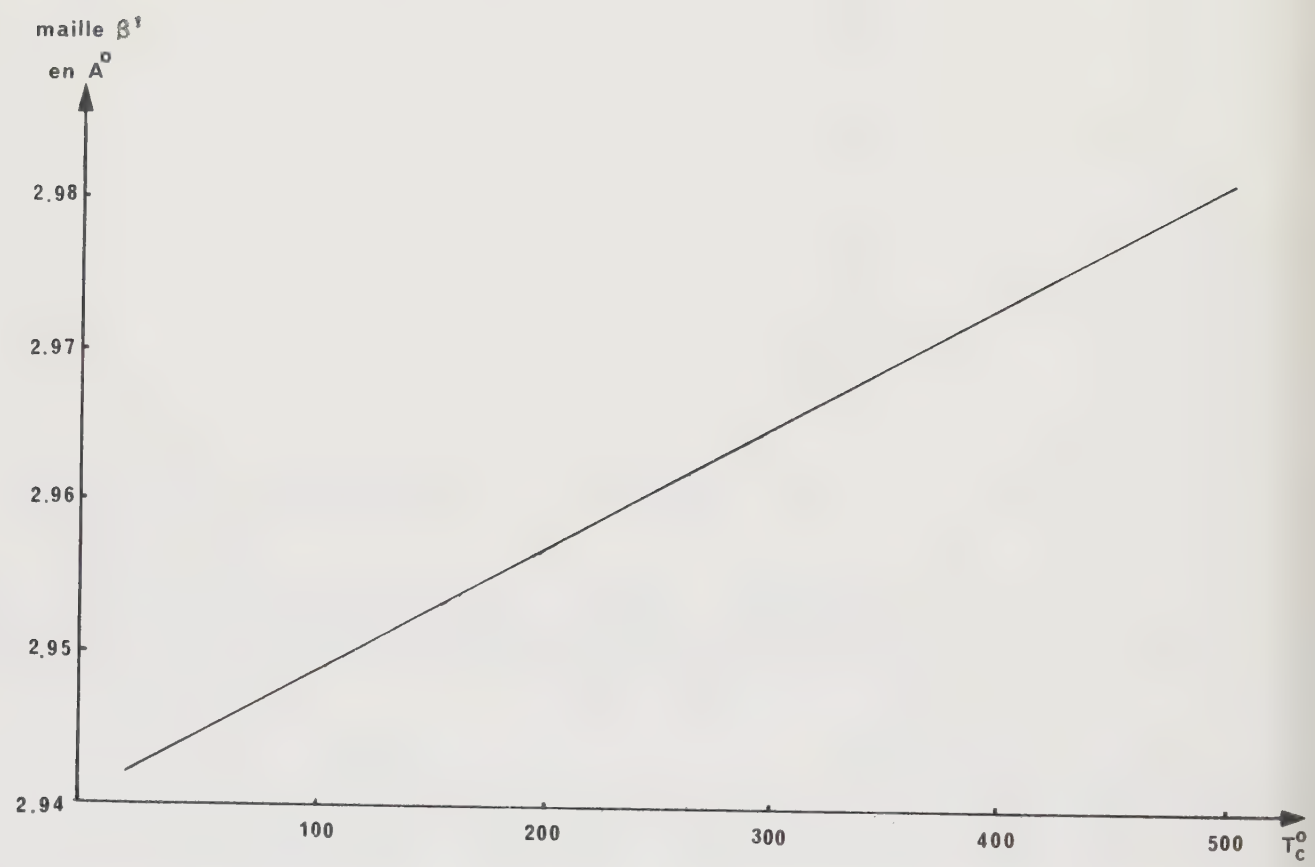


FIGURE 63 - VARIATION DE LA MAILLE β^1 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

- Exemple : échantillon 508 (figure 63 - tableau 12)

Avec le rayonnement K_{α} du cuivre - raie (110) β' -

Température	θ	d	Maille β'
20°	21°73	2.0804	2.9421
50°	21°69	2.0841	2.9473
100°	21°67	2.0859	2.9499
150°	21°64	2.0886	2.9537
200°	21°62	2.0905	2.9564
220°	21°61	2.0914	2.9577
240°	21°60	2.0923	2.9589
250°	21°58	2.0942	2.9616
300°	21°53	2.0988	2.9681
350°	21°51	2.1007	2.9708
400°	21°49	2.1025	2.9734
450°	21°46	2.1053	2.9773

TABLEAU 12

La variation de la maille β' est linéaire en fonction de la température.

Au dessus de 470° C, β' se transforme en β .

A 500° C :

	θ	d
(110) β	21°50	2.1016
(200) β	31°20	1.4869
(211) β	39°35	1.2148

D'après ces résultats, la valeur moyenne de la maille β à 500° C est de 2.978 Å.



III - 3 - 1 - 3 - Etude en fonction de la température : de 20° C à - 180° C

Cette étude est réalisée à titre de complément. Ne faisant pas partie de notre sujet, nous donnons directement les résultats.

ECHANTILLON 626 ($\alpha + \beta'$)		ECHANTILLON 508 (β')	
t = - 140° C			
d	hkl	d	hkl
1.68	martensite	2.08	110
1.62	martensite	1.47	200
1.478	(200) β'	1.32	martensite
1.37	martensite	1.20	211
1.32	martensite		
1.31	(220) α		
1.26	martensite		
1.20	(211) β'		

Structure de la martensite : tétragonale à faces centrées (37).

Il est absolument impossible de mettre en évidence par diffraction de rayons X une anomalie à 250° C.

Ce phénomène peut s'expliquer par la faible différence entre les facteurs de diffusions des atomes de cuivre et de zinc.

De ce fait, une phase nouvelle peut passer inaperçue.

Un résultat intéressant, qui confirme les mesures de résistivité, est que les phases trempées ne sont pas à l'équilibre et évoluent au cours du temps.

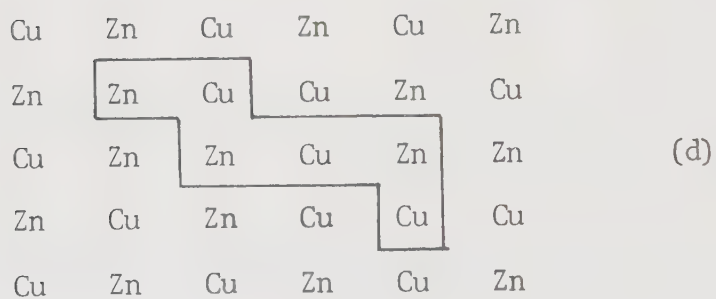
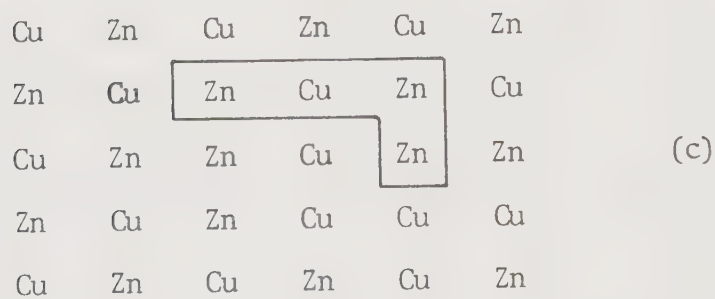
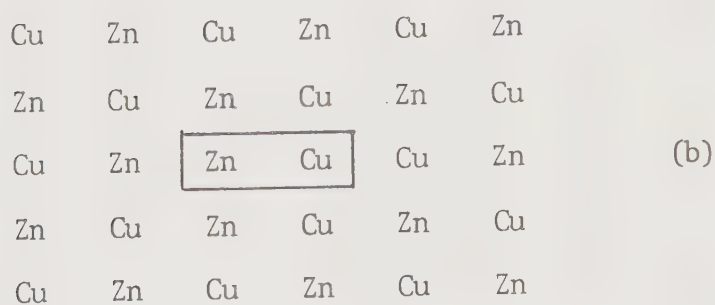
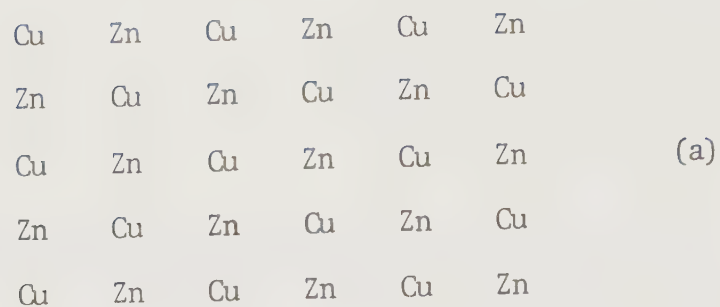


FIGURE 64

ETABLISSEMENT DU DESORDRE DE REPARTITION
DANS UN CRISTAL CuZn

III - 3 - 2 - Microscopie et microdiffraction électroniques

III - 3 - 2 - 1 - Microscopie électronique

Il est intéressant, avant d'étudier les expériences à réaliser, de rappeler brièvement la distinction entre la notion d'ordre à grande distance et l'ordre à courte distance.

Cette distinction ayant une importance essentielle dans l'interprétation des micrographies électroniques, nous avons représenté de façon schématique sur la figure 64 les différents "états" imaginables d'un alliage initialement ordonné.

Les deux phénomènes d'ordre sont de nature différente (voir théorie en annexe).

A partir d'un assemblage tel que celui de la figure 64 d, on constate que l'ordre à courte distance est très largement réalisé. Cependant, il n'existe pas d'ordre à grande distance.

Le cristal peut être divisé en une série de domaines à l'intérieur desquels l'ordre à grande distance est réalisé.

C'est seulement aux limites de ces domaines que l'environnement des atomes est perturbé. De part et d'autre de la paroi, les domaines sont images l'un de l'autre dans un miroir. On dit qu'ils sont en antiphases et les limites de ces domaines constituent les parois d'antiphase.

Ces parois ne sont pas visibles sur les lames minces, car les facteurs de diffusion électronique du cuivre et du zinc sont trop proches. Elles sont très visibles dans d'autres alliages comportant une transformation ordre - désordre (exemple : figure 65 - composé Au Cu₃).

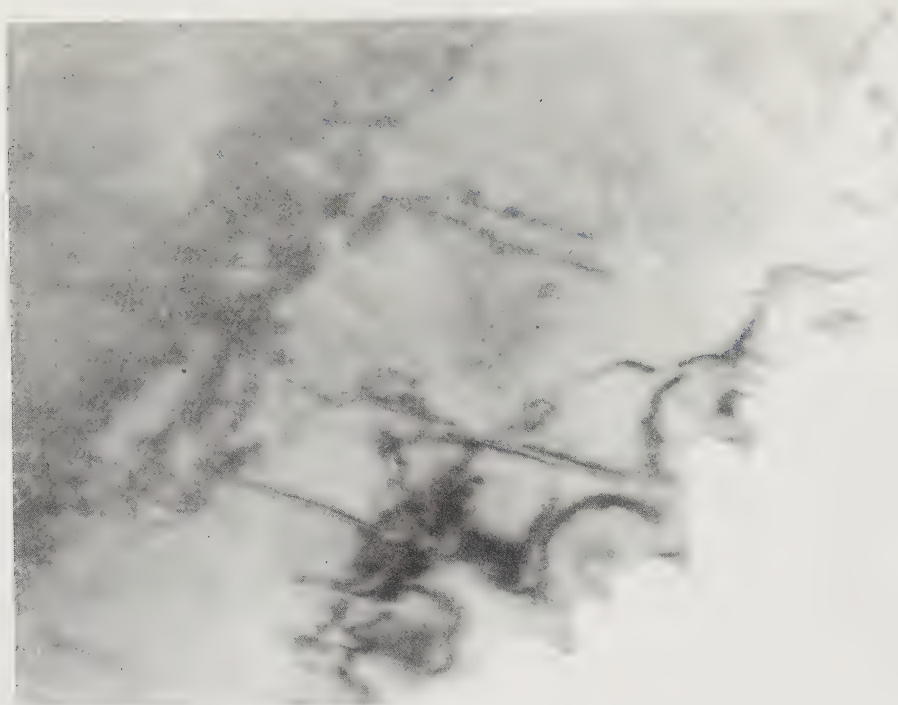


FIGURE 66 - SUPERDISLOCATIONS

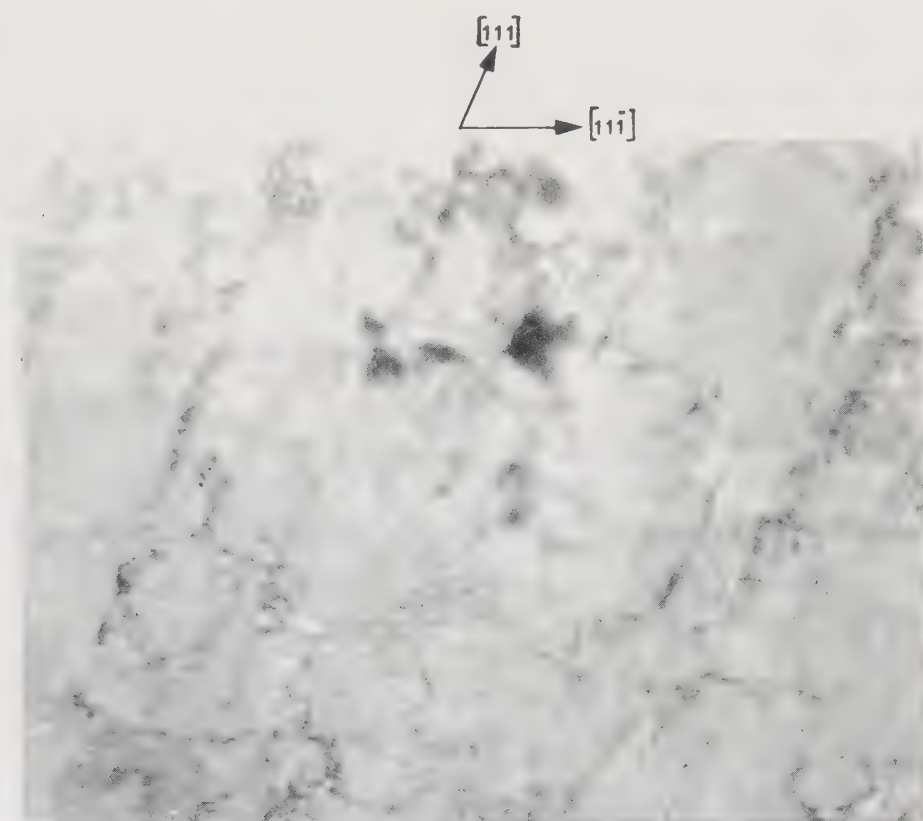


FIGURE 67

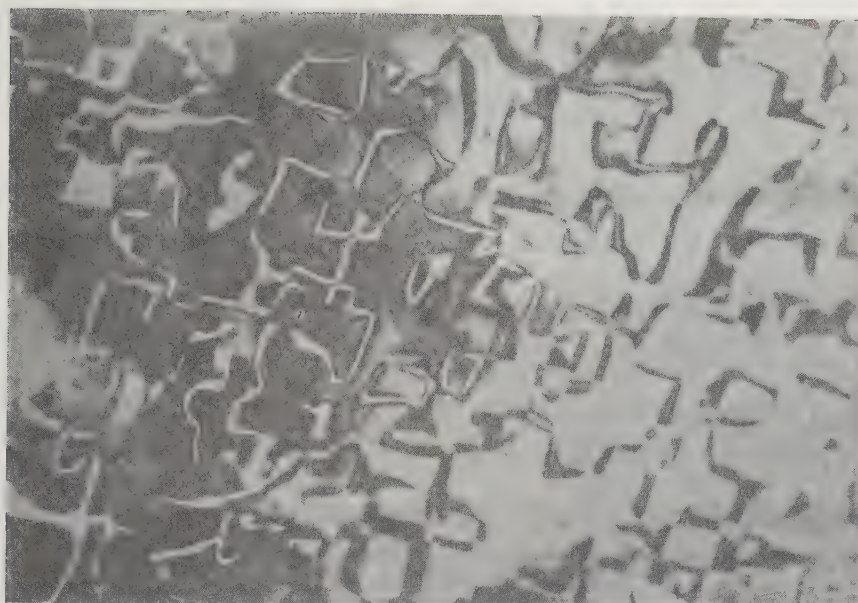


FIGURE 65 - Micrographie électronique en transmission d'une lame mince d'alliage Au Cu₃

De telles parois sont instables par suite de la valeur élevée de leur énergie interne. Elles tendront donc à disparaître par absorption d'un domaine par un autre.

Les domaines les plus petits tendront à se dissoudre, ainsi l'ordre à courte distance sera converti en ordre à grande distance.

Ordre $d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$ (figure 64)

Ces domaines sont étudiés depuis 1947 par KOEHLER et SEITZ (38).

Puis, en 1953, COTTRELL et ARDLEY (39) ont montré que les parois d'antiphases sont constituées de superdislocations (2 dislocations associées de même signe).

D'autre part, il est possible de calculer l'épaisseur de la paroi d'antiphase limitée par une paire de dislocations, ainsi que l'énergie de paroi d'un plan d'antiphase (40).

La microscopie révèle de nombreuses superdislocations (figure 66), et également des dislocations simples, qui possèdent des orientations préférentielles $|111|$ et $|11\bar{1}|$ pour la zone $\{11\bar{0}\}$ (figure 67).

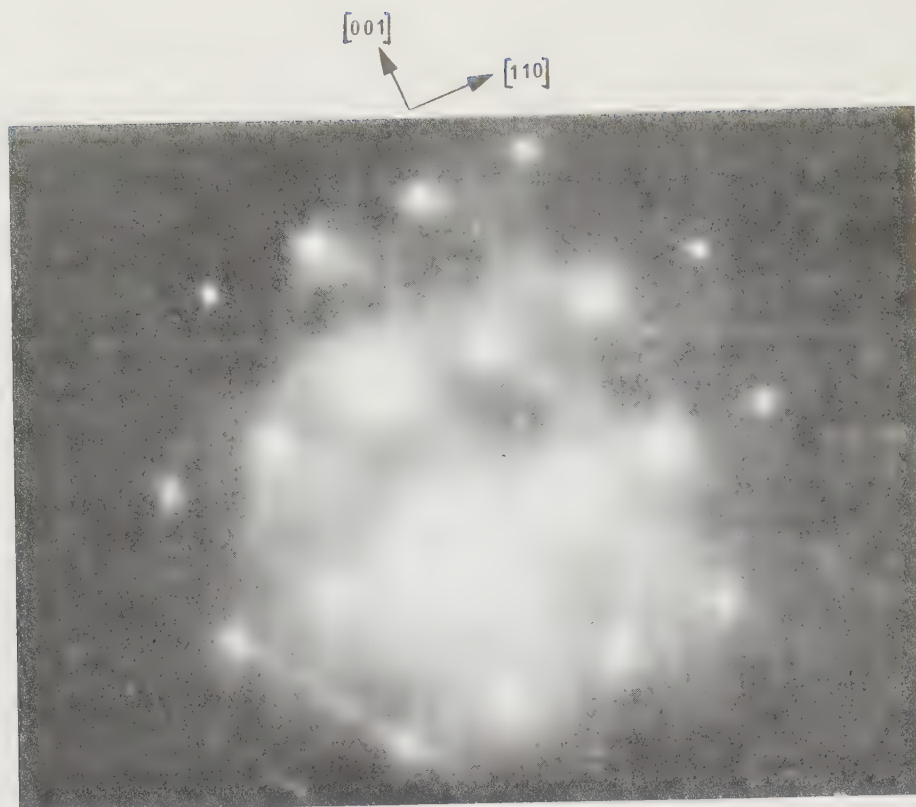


FIGURE 69 - ZONE $\{\bar{1}10\}$

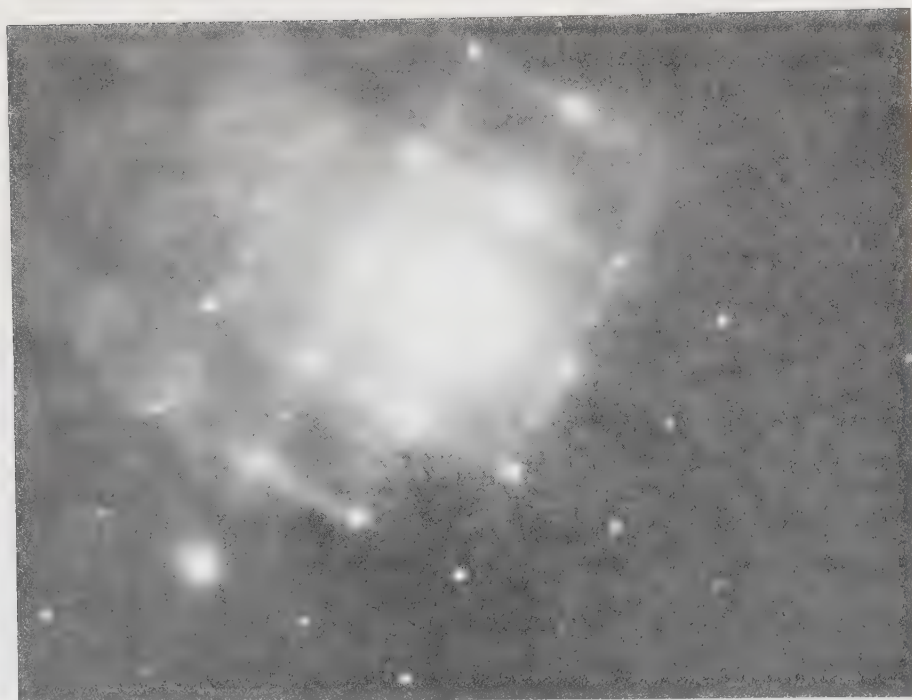


FIGURE 69 bis - ZONE $\{100\}$

III - 3 - 2 - 2 - Microdiffraction électronique

Récemment une étude des alliages cuivre - zinc, dans le domaine qui nous intéresse, a été effectuée par REYNAUD (9).

Cette étude concerne des échantillon à l'état trempé à partir de 800° C, contenant respectivement 40,9 , 43 et 46,4 % de zinc, et a été réalisée après le début de notre travail.

Outre les taches fondamentales et de surstructure, REYNAUD observe des taches supplémentaires et une anomalie du coefficient d'anisotropie A

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{au voisinage de } 250^{\circ} \text{ C.}$$

La figure 68 présente la courbe concernant l'échantillon à 46,4 % de zinc.

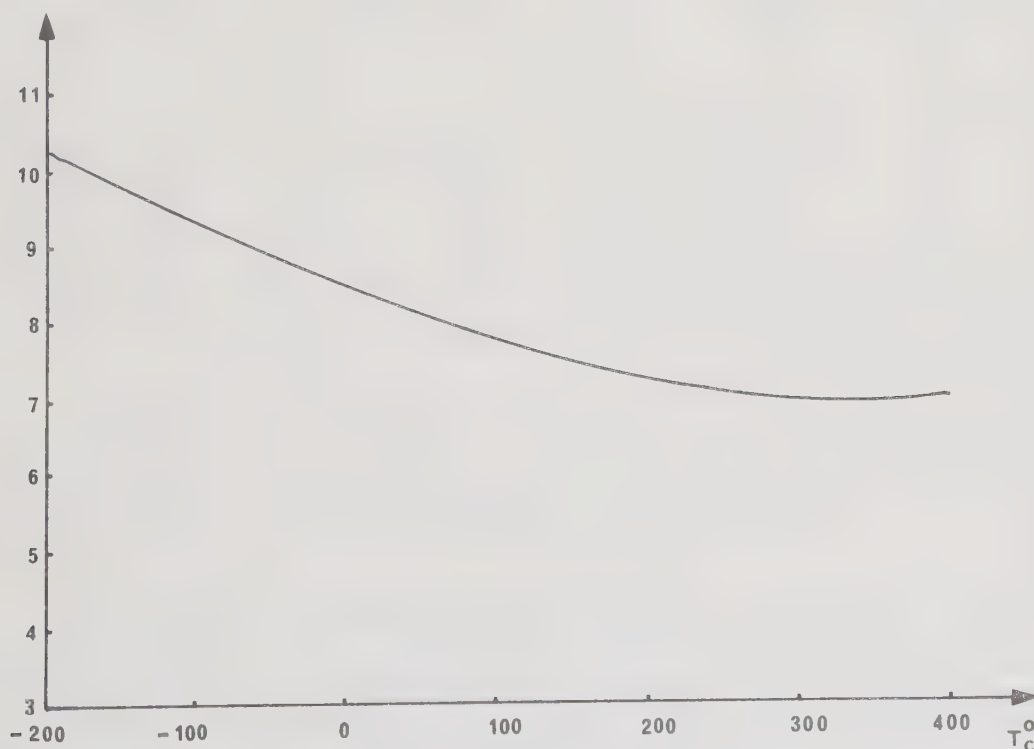


FIGURE 68 - VARIATION DU COEFFICIENT D'ANISOTROPIE A EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

D'après cette courbe, la valeur de A à température ambiante est relativement élevée (9 - 10), ce qui entraîne une instabilité mécanique du réseau pouvant favoriser le passage d'une structure cubique centrée à une structure cubique à faces centrées, ou même hexagonale compacte.

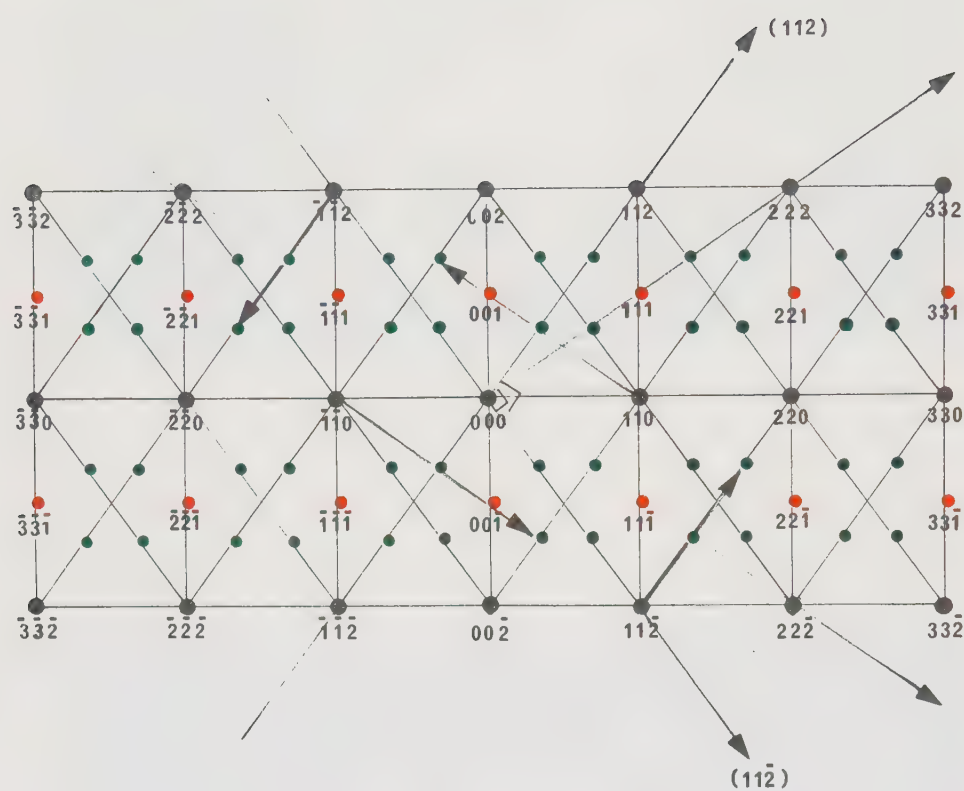
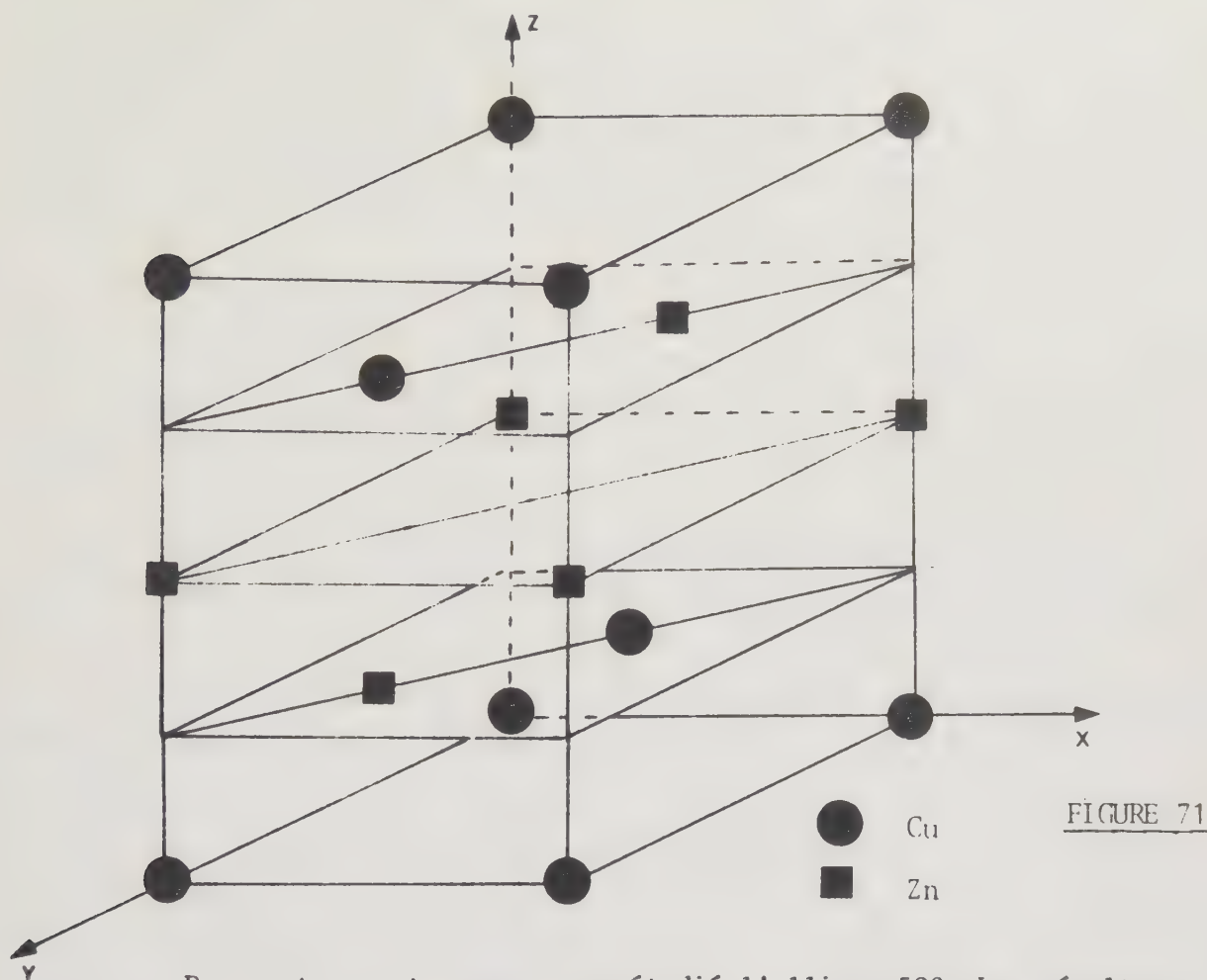


FIGURE 70 - ZONE $\{110\}$

- taches fondamentales
- taches de surstructure
- taches supplémentaires

REYNAUD interprète ces résultats par la présence d'une phase (ω) hexagonale (figure 71) et par la disparition de cette phase à 250° C.



Pour notre part, nous avons étudié l'alliage 508. Les résultats obtenus en microdiffraction électronique sont identiques à ceux de REYNAUD.

Toutefois, si l'hypothèse formulée par REYNAUD permet d'expliquer le cliché de la zone $\{\bar{1}10\}$ (figure 69 - schématisation : figure 70), elle ne s'applique pas dans le cas de la zone $\{100\}$ (figure 69 bis).

Une seconde hypothèse peut être formulée : elle consiste à la présence de micromacles (invisibles en microscopie électronique), car les taches supplémentaires peuvent se déduire par symétrie des taches fondamentales par rapport aux plans (112) et $(22\bar{2})$ (figure 70).



III - 3 - 3 - Analyse par diffraction neutronique

Les résultats obtenus par diffraction de rayons X étant décevants, ou tout au moins mal aisés à interpréter à cause de la quasi identité des facteurs de structure, l'analyse par diffraction neutronique nous a paru comme un moyen privilégié pour mettre en évidence la présence de la phase (ω) observée par microdiffraction électronique.

Par ailleurs, il nous paraît intéressant de suivre l'évolution du degré d'ordre à grande distance (δ) en fonction de la température et de voir si les résultats obtenus permettent également de mettre en évidence cette phase ω .

Toutes les expériences ont été réalisées à partir de l'échantillon 508 (phase β'), dont la composition correspond à 49,21 % de zinc en poids.

Cet échantillon est recuit à 600° C, suivi d'un refroidissement lent. Les manipulations sont de plusieurs types :

- Diffraction neutronique classique
(à température ambiante et à $t = 280^\circ \text{C}$)
- Spectrométrie en temps de vol
- Analyse au multidétecteur.

III - 3 - 3 - 1 - Diffraction neutronique classique

Le montage utilisé est analogue au montage DEBYE-SCHERRER pour les rayons X. Nous réalisons deux diagrammes complets, l'un à température ambiante et l'autre à 280° C.

t° ambiante				t = 280° C			
(hkl)	d	(hkl)	d	(hkl)	d	(hkl)	d
(100) [*] β'	2.9607		1.387	(100) [*]	2.973		1.314
	2.146	(210) [*]	1.314		2.16		1.228
(110) β'	2.096		1.212	(110) β'	2.093		1.216
	1.854		1.208		1.869	(211) β'	1.200
(200) β'	1.473	(211) β'	1.204		1.483		

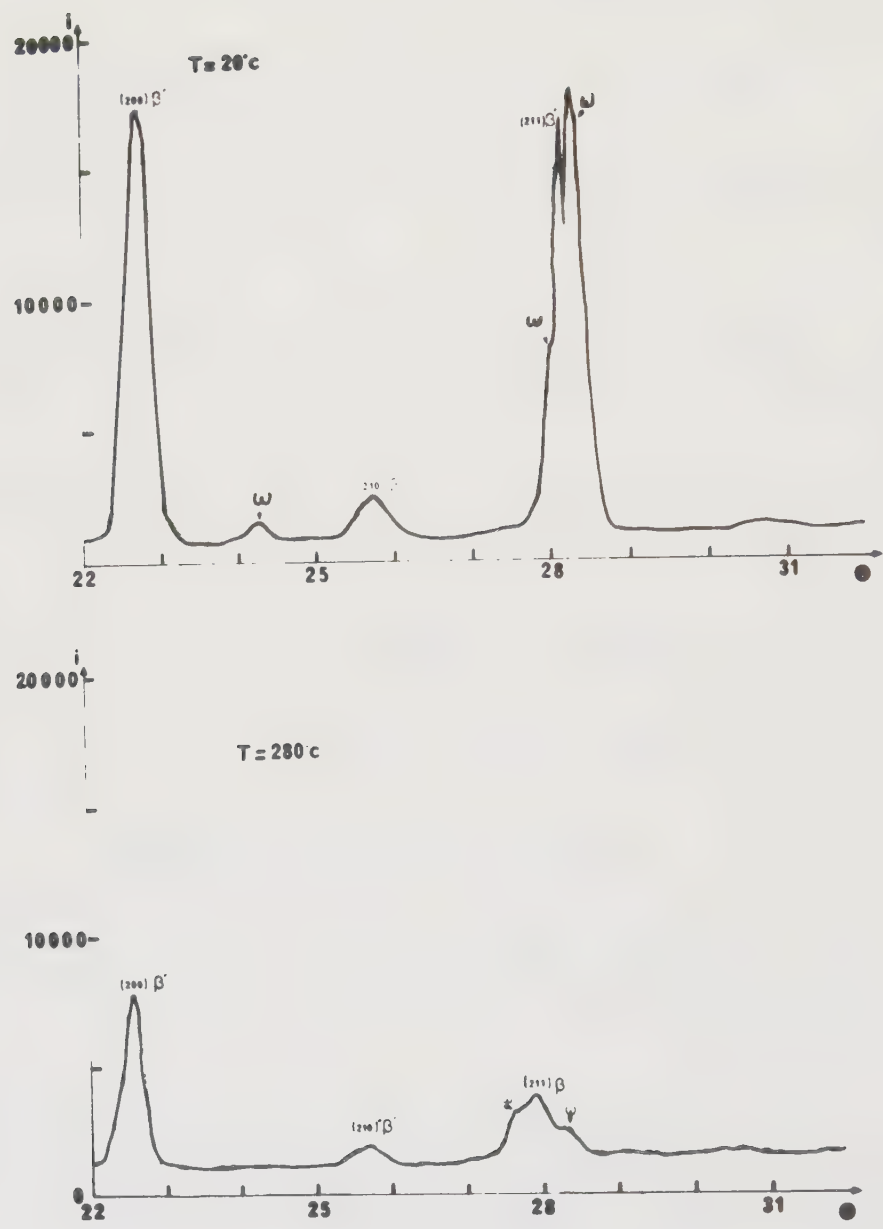


FIGURE 72 - DIAGRAMME DN - Ech. 508

A température ambiante, nous observons les raies fondamentales de la phase β' , des raies de surstructure $(hkl)^*$ et également de nombreuses raies supplémentaires.

A la température de 280°C , aucune nouvelle raie n'apparaît, mais l'intensité des raies de surstructure et des raies supplémentaires diminue considérablement. Certaines raies supplémentaires disparaissent complètement (ex. : $d = 1.387$ - Figure 72).

III - 3 - 3 - 2 - Spectrométrie en temps de vol

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Angle de détection à 45° (figure 73)

(hkl)	d	λ	Canal
(110)	2.0860	1.59655	293.7
(111) [*]	1.7032	1.30358	234.2
(200)	1.4750	1.12893	198.8
	1.47		193
(210)	1.3193	1.00975	174.5
(211)	1.2043	0.92177	156.7
(220)	1.0430	0.79827	131.6
(310)	0.9329	0.71400	114.6
(321)	0.7884	0.60344	92
$\begin{matrix} 410 \\ 322 \end{matrix}$ [*]	0.7155	0.54761	80.7
$\begin{matrix} 411 \\ 330 \end{matrix}$	0.6953	0.53218	77.5
(420)	0.6596	0.50487	72

$(hkl)^*$: raies de surstructure

On observe les raies fondamentales, des raies de surstructure et une raie supplémentaire (très faible) pour le canal 193, dont la distance interréticulaire est d'environ 1.47 Å.

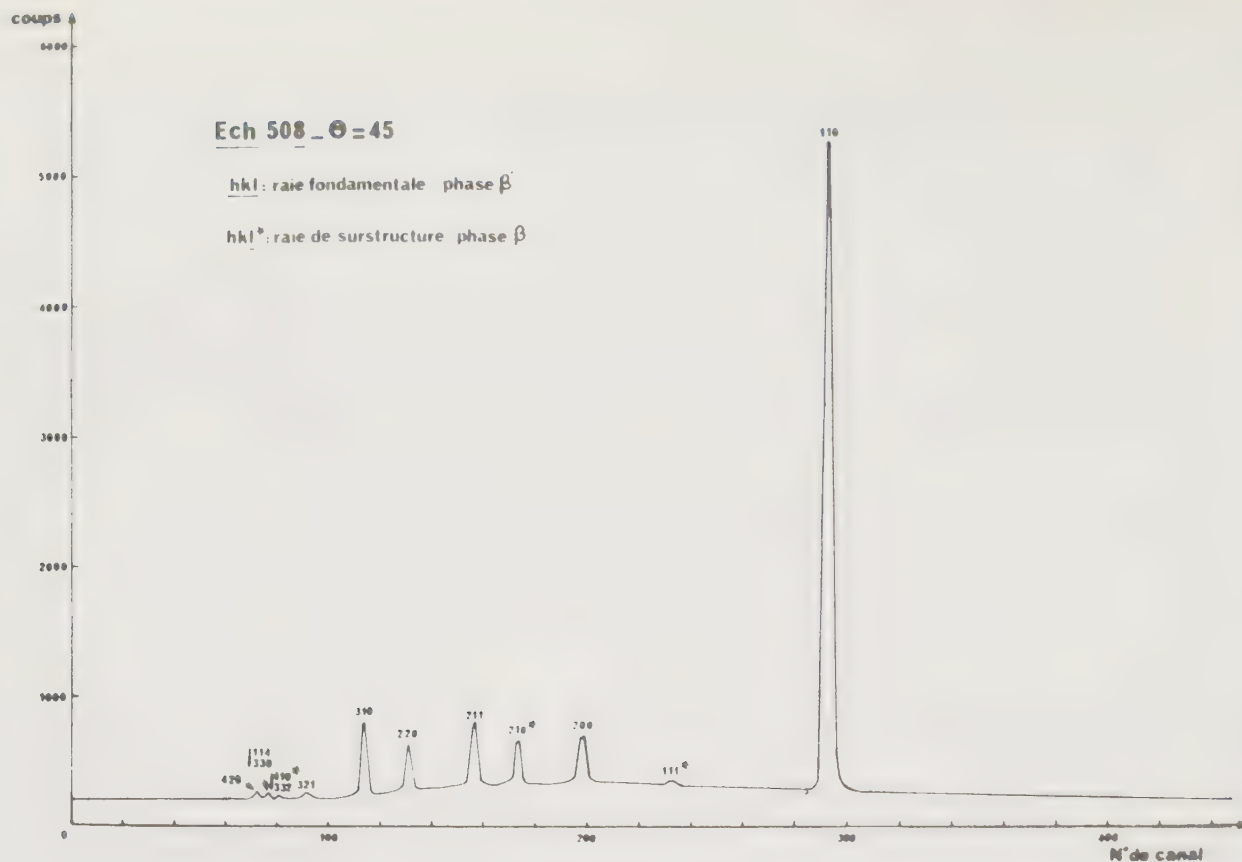


FIGURE 73 - SPECTROMETRIE EN TEMPS DE VOL

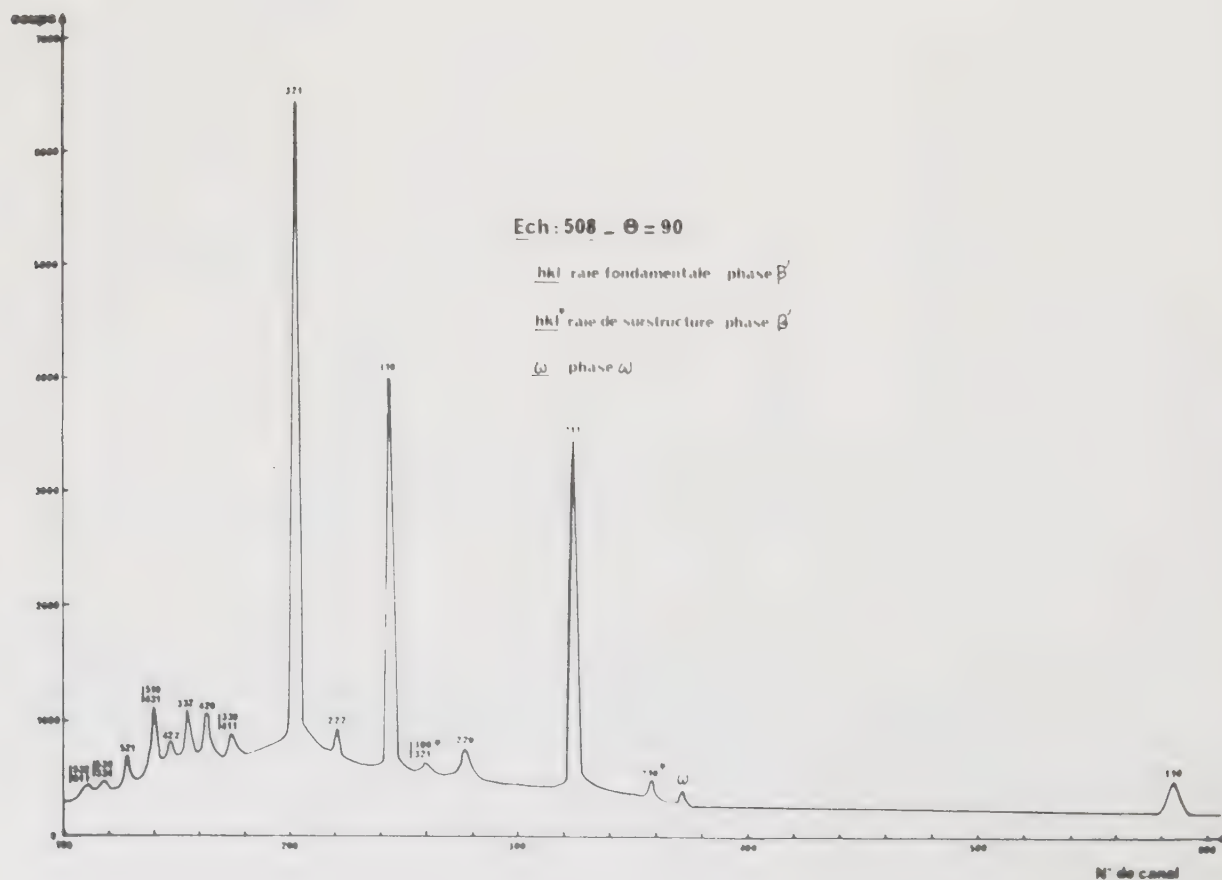


FIGURE 74 - SPECTROMETRIE EN TEMPS DE VOL

- Angle de détection à 90° (figure 74)

(hkl)	d	λ	Canal
(110)	2.0860	2.9500	582.4
	1.47		372
(210)*	1.3193	1.86576	357.1
(211)	1.2043	1.70320	323.3
(220)	1.0430	1.47501	275.9
$\begin{vmatrix} 300 \\ 221 \end{vmatrix}^*$	0.9833	1.39066	258.4
(310)	0.9329	1.31929	243.5
(222)	0.8516	1.20434	219.7
(321)	0.7884	1.11501	201.1
$\begin{vmatrix} 410 \\ 322 \end{vmatrix}^*$	0.7155	1.01185	179.7
(420)	0.6596	0.93288	163.2
(332)	0.6289	0.88947	154.2
(422)	0.6022	0.85160	146.4
$\begin{vmatrix} 510 \\ 431 \end{vmatrix}^*$	0.5785	0.81819	139.4
(521)	0.5386	0.76169	127.7
$\begin{vmatrix} 530 \\ 433 \end{vmatrix}$	0.5039	0.71459	118.1
$\begin{vmatrix} 611 \\ 532 \end{vmatrix}$	0.4756	0.67678	110

Les raies détectées sont semblables à celles trouvées pour l'angle $\theta = 45^\circ$ (raies fondamentales, raies de surstructure, une raie supplémentaire - beaucoup plus intense que pour $\theta = 45^\circ$ - au canal 372 d = 1.47).

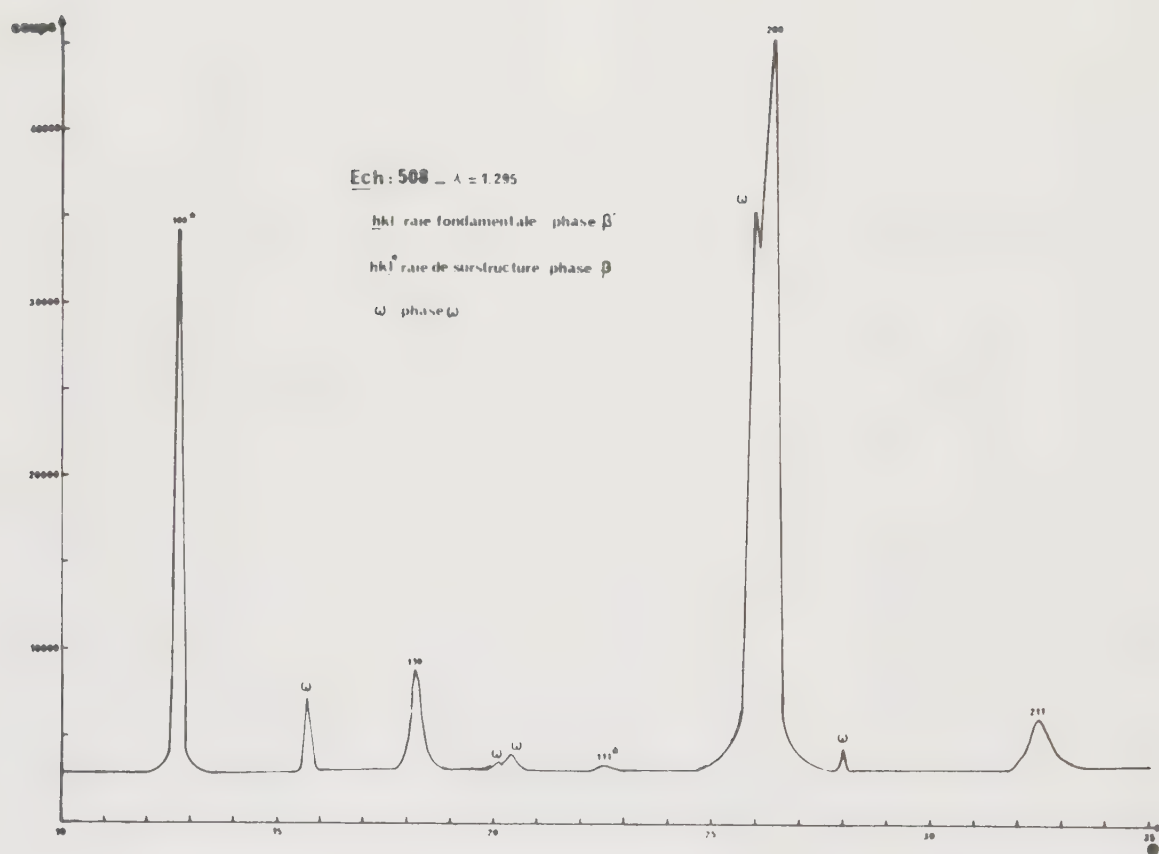


FIGURE 75 - DIAGRAMME DN - Ech. 508
Essai au multidétecteur.

III - 3 - 3 - 3 - Essai au multidétecteur (figure 75)

Un essai préliminaire nous montre que l'intensité des raies est variable suivant la position de l'échantillon.

L'échantillon possède une très forte orientation, nous choisissons la position où l'intensité des raies est maximum.

De nombreuses raies supplémentaires apparaissent sur le diagramme :

θ	d	(hkl)
12° 70	2.945	(110) [*]
15° 70	2.392	
18° 20	2.073	(110)
20° 10	1.881	
20° 40	1.854	
22° 50	1.691	(111) [*]
25° 90	1.482	(200)
26° 40	1.456	
27° 90	1.383	
32° 20	1.215	
32° 50	1.205	(211)
38° 30	1.045	(220)



D'après REYNAUD, les distances réticulaires attribuées aux raies supplémentaires sont les suivantes :

d	(hkl)
2.558	(002)
2.08	$\begin{vmatrix} 110 \\ 102 \end{vmatrix}$ presque confondue avec (110) β'
1.92	(111)
1.47	presque confondue avec (200) β'
1.201	$\begin{vmatrix} 300 \\ 104 \end{vmatrix}$ presque confondue avec (211) β'

d'où : $a = 4,16$, $c = 5,116$ $\Rightarrow \frac{c}{a} = 1,23$.

Les distances réticulaires que nous obtenons au cours des trois types d'expérience sont les suivantes :

$$2.392 - 1.881 - 1.854 - 1.456 - 1.383 - 1.215$$

Ces valeurs coïncident avec les résultats de microscopie électronique, ainsi que ceux de REYNAUD.

Cependant, il est indispensable de souligner que l'étude par diffraction neutronique a été réalisée sur des échantillons recuits et après refroidissement lent et que cette phase est donc susceptible de subsister à la température ambiante, même en dehors de l'état trempé.

Par ailleurs, le fait que les raies que l'on peut lui attribuer disparaissent au voisinage de 250°C confirme que l'anomalie observée dans l'étude par dilatométrie doit être liée à l'existence de cette phase.

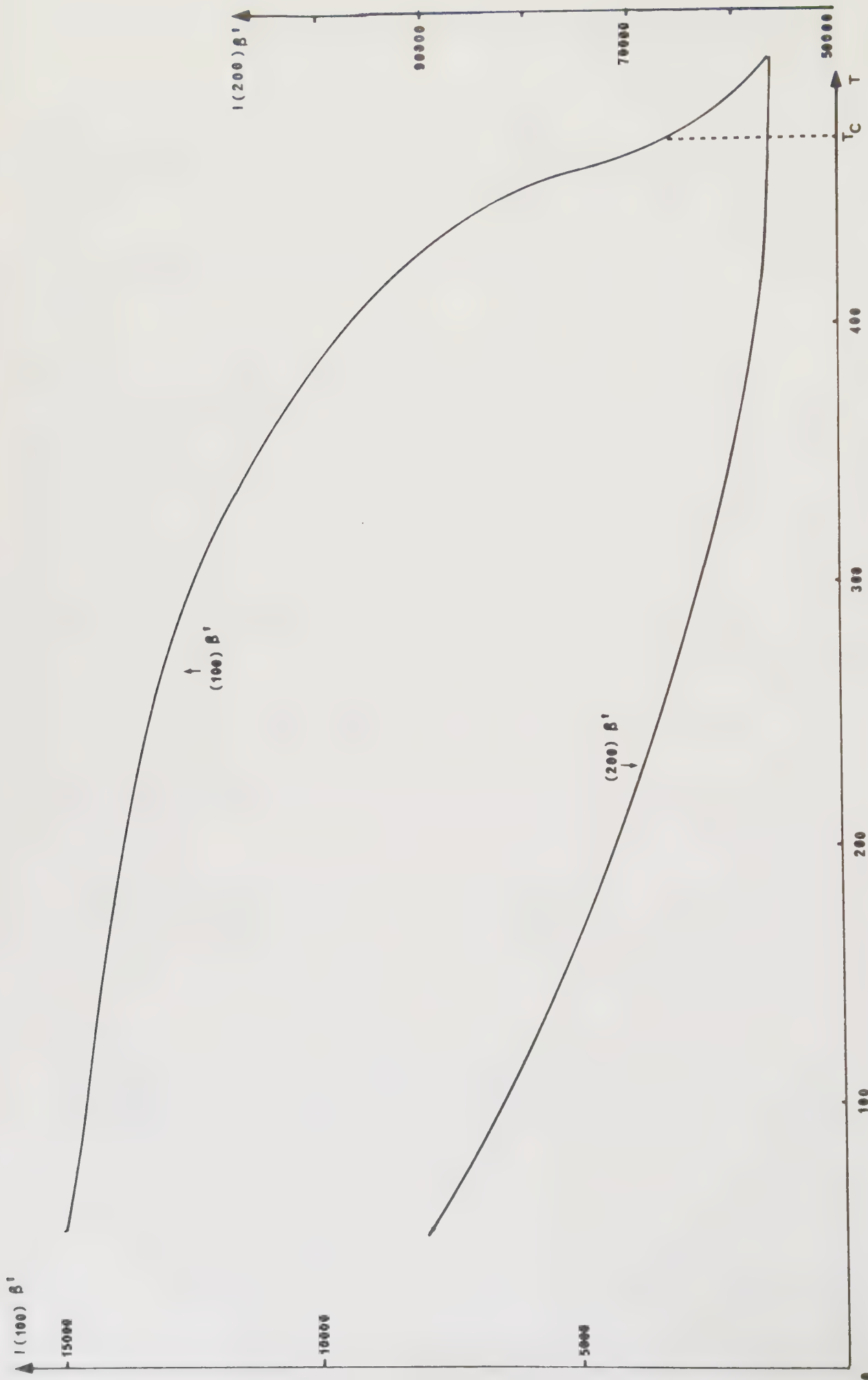


FIGURE 76 - VARIATION DES INTENSITES DES RAIES (100) et (200) β' EN FONCTION DE LA TEMPERATURE - Beh. 508.

III - 3 - 3 - 4 - Calcul du degré d'ordre à grande distance

La mesure du paramètre δ se fait en comparant les intensités de deux raies, l'une normale, l'autre de surstructure.

Nous suivrons l'évolution des raies (100) et (200) au cours d'une montée en température de 20° C à 500° C.

T° C	I (100)	I (200)
50	14 880	89 786
105	14 766	84 806
125	14 396	81 520
176	14 096	74 394
202	13 833	71 488
257	13 087	67 376
299	12 579	64 531
352	11 312	61 109
391	9 616	57 863
458	5 198,5	56 918
500	1 500	56 000

On constate que l'intensité de la raie de surstructure (100) diminue régulièrement avec la température (figure 76), mais ne s'annule pas à la température T_c . Il subsiste l'ordre à courte distance.

Le degré d'ordre (δ) à grande distance est calculé à partir du rapport des intensités des raies (100) et (200).

Nous décrirons brièvement ce calcul :

$$\frac{I_{100}}{I_{200}} = \frac{I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta_1}{2} \cdot \frac{1}{16 \pi r \sin^2 \theta_1 \cos \theta} \cdot \frac{1}{\lambda^3 \cdot F^2(100) \cdot 6 \cdot \frac{1}{v^2 c} \cdot D_{100} \cdot D_v}}{I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta_2}{2} \cdot \frac{1}{16 \pi r \sin^2 \theta_2 \cos \theta} \cdot \frac{1}{\lambda^3 \cdot F^2(200) \cdot 6 \cdot \frac{1}{v^2 c} \cdot D_{200} \cdot D_v}}$$



$$\frac{I_{100}}{I_{200}} = \frac{1 + \cos^2 \theta_1}{1 + \cos^2 \theta_2} \cdot \frac{\sin^2 \theta_2 \cos \theta_2}{\sin^2 \theta_1 \cos \theta_2} \cdot \frac{F^2(100)}{F^2(200)} \cdot \frac{D_{100}}{D_{200}}$$

$\downarrow$
facteur de
polarisa-
tion
(F.P.)

$\downarrow$
facteur de
Lorentz
(F.L.)

$\downarrow$
facteur
de sur-
structure

$\downarrow$
facteur
de Debye
(ou de tem-
pérature)

$$\frac{F^2(100)}{F^2(200)} = \delta^2 \frac{b_{\text{Cu}} - b_{\text{Zn}}^2}{b_{\text{Cu}} + b_{\text{Zn}}}$$

Il est plus correct de corriger l'effet de température (D) pour chacun des facteurs de diffusion atomique intervenant dans le facteur de structure de la maille.

$$D = \exp - B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad \lambda = 2 d \sin \theta \Rightarrow D = \exp - \frac{B}{4d^2}$$

d'où :

$$\frac{F^2(100)}{F^2(200)} = \frac{b_{\text{Cu}} \exp - \frac{B_{\text{Cu}}}{4d_1^2} - b_{\text{Zn}} \exp - \frac{B_{\text{Zn}}}{4d_1^2}}{b_{\text{Cu}} \exp - \frac{B_{\text{Cu}}}{4d_2^2} + b_{\text{Zn}} \exp - \frac{B_{\text{Zn}}}{4d_2^2}}$$

avec : $b_{\text{Cu}} = 0,76$ $b_{\text{Zn}} = 0,57$

B dépend de la température :

Température ambiante : $B_{\text{Cu}} = 0,45$ $B_{\text{Zn}} = 1,08$

Les valeurs de B peuvent être calculées pour chaque température T (° K) et pour chaque atome.



En effet, deux formules permettent de les calculer :

(1)
$$B = \frac{11492}{Ma \cdot \Theta^2} T \cdot \Phi \left[\frac{\Theta}{T} \right] + \frac{2873}{Ma \cdot \Theta}$$

(2)
$$B = \frac{1,14 \times 10^4}{Ma \cdot \Theta} \cdot \frac{1}{4} + \left| \frac{T}{\Theta} \right| \cdot \Phi \left[\frac{\Theta}{T} \right]$$

Θ : Température de Debye - Θ du cuivre = 343° K Θ du zinc = 200° K

Ma : Masse atomique

$\Phi \left[\frac{\Theta}{T} \right]$: les valeurs de cette fonction sont données en fonction de $\frac{\Theta}{T}$ dans les tables internationales de cristallographie.

Donc, connaissant la température, on peut calculer B pour chaque atome.

$$\frac{1}{\delta^2} = \frac{I_{200}}{I_{100}} \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos \theta_2}{1 + \cos^2 \theta_2 \sin^2 \theta_1 \cos \theta_1} \cdot \frac{b_{Cu} \exp - \frac{B_{Cu}}{4d_1^2} - b_{Zn} \exp - \frac{B_{Zn}}{4d_1^2}}{b_{Cu} \exp - \frac{B_{Cu}}{4d_2^2} + b_{Zn} \exp - \frac{B_{Zn}}{4d_2^2}}$$

Dans cette expression tous les termes sont connus sauf δ .

A titre d'exemple, nous donnons le calcul de δ pour la valeur $T = 257^\circ \text{C}$,

$\theta_1 = 11^\circ 10'$	$d_1 = 2.9607$	$B_{Cu} = 0,82$	$b_{Cu} = 0,76$
$\theta_2 = 22^\circ 60'$	$d_2 = 1.4832$	$B_{Zn} = 2,31$	$b_{Zn} = 0,57$

$\frac{1}{\delta^2} = \frac{67376}{13087}$	$\times 1,06$	$\times 3,7474$	$\times 0,034$
$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
$\frac{I_{200}}{I_{100}}$	Facteur de polarisation	Facteur de Lorentz	Rapport des facteurs de structure, corrigés par le terme de Debye.

$\delta = 1,19$



Si l'on veut discuter de cette valeur, il est nécessaire de tenir compte de la composition de l'échantillon sur lequel les mesures ont été faites : la composition de l'échantillon ne correspond pas à la composition équiatomique 50/50, mais à 51,52 % en atomes de cuivre (C_a).

Il est donc indispensable de calculer d'abord, pour cette composition, la valeur maximum du degré d'ordre :

$$\text{Proportion de sites } \alpha \text{ (cuivre)} = \frac{1}{2} = r_{\alpha}$$

$$\text{Proportion de sites } \beta' \text{ (zinc)} = \frac{1}{2} = r_{\beta}$$

Dans ce cas, $C_a > r_{\alpha}$.

$$P_a^{\alpha} = 1 \text{ et } P_b^{\beta} = \frac{C_b}{2\beta} = 2 C_b \Rightarrow \delta = (1 - C_a)2 = 2 C_b = 2 \times 0,484 = 0,97$$

C_b (concentration en atomes de zinc = 48,47 %).

La valeur $\delta = 1,19$ est donc aberrante. Il est nécessaire de faire une correction de normalisation. (Ce problème de normalisation se pose à de nombreux auteurs, surtout dans le cas des alliages Ti-Zr, Ti-Mn).

Si l'on normalise à 0,97, la valeur du degré d'ordre à grande distance à température ambiante, les résultats en fonction de la température sont les suivants :

T° C	δ
50	0.965
105	0.958
125	0.934
176	0.914
202	0.897
257	0.849
299	0.816
352	0.733
391	0.623
458	0.337

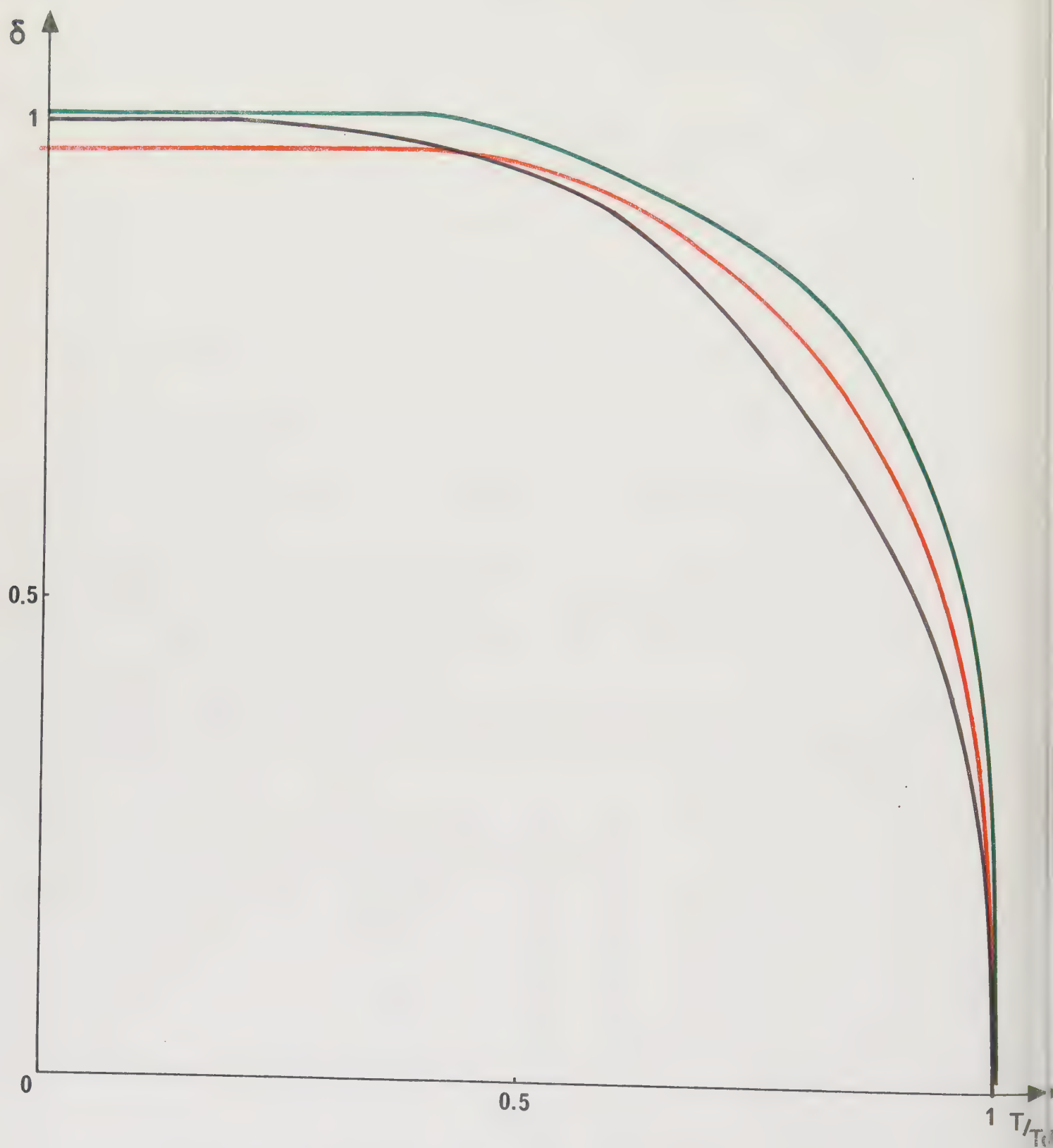


FIGURE 78 - VARIATION DU DEGRE D'ORDRE EN FONCTION DE T/T_c

- δ théorique d'après BRAGG & WILLIAMS
- δ expérimental (normalisé)
- modèle d'ISING (rigide)

La variation du degré d'ordre en fonction de $\frac{T}{T_c}$ est représentée (figure 78).

L'allure de la courbe obtenue coïncide avec le modèle d'ISING et ce résultat est conforme aux travaux de RATHMAN et NIELSEN (41).

La normalisation que nous avons faites est a priori arbitraire, mais elle est vraisemblablement justifiée par la présence de la phase ω . En effet, le calcul a été fait en ignorant systématiquement l'existence de cette phase.

Cependant, si elle existe, elle influence le calcul du degré d'ordre à grande distance puisque l'intensité des raies de surstructure que nous choisissons pour réaliser notre étude est due, à la fois, à la contribution de la phase β' et de la phase ω .

Il est donc possible que l'on ait une preuve indirecte de l'existence de cette phase. Toutefois, il nous a semblé nécessaire d'entreprendre de nouveaux calculs dans ce sens, car il est possible que d'autres facteurs aient influencé sur l'intensité des raies, en particulier l'orientation des cristaux.

C O N C L U S I O N

- Un certain nombre de résultats exprimés dans le chapitre III,
- Les conclusions déduites par REYNAUD (9) en diffraction électronique concernant les alliages cuivre - zinc,
- L'existence indiscutable d'une phase (ω) dans certains types d'alliages (Ti-Zr ; Ti-Mn) [On pourra se reporter à cet égard à la transformation $\beta \rightarrow \omega$ dans le système ternaire Ti-Zr-O (42)],

suggèrent l'existence d'une phase oméga (ω) vraisemblablement métastable, susceptible de coexister dans certaines conditions avec la phase β' cubique centrée à la température ambiante.

Il nous paraît intéressant, en guise de conclusion, de reprendre et de discuter des résultats que nous avons obtenus concernant l'existence d'une nouvelle phase et de voir quelles propriétés pourraient lui être attribuées.

Les arguments justifiant de l'existence de cette phase (ou tout du moins pouvant être interprétés dans cette optique) sont les suivants :

- Dilatométrie : existence indiscutable d'une anomalie du coefficient de dilatation à une température de l'ordre de 250° C.
- Mesures de résistivité et radiocristallographie : évolution au cours du temps des systèmes trempés, mise en évidence, soit par la variation de résistivité, soit par l'évolution de l'intensité, de certaines raies.
- Diffraction électronique : mise en évidence de taches supplémentaires (identiques aux résultats de REYNAUD).
- Diffraction neutronique : mise en évidence de raies supplémentaires pouvant être attribuées à la phase ω .

Arguments permettant de mettre en doute l'existence d'une telle phase :

- Les résultats négatifs obtenus en A T D : cet argument n'est pas convainquant (voir précédemment) et il est parfaitement possible qu'un accident thermique faible, au voisinage de 250°C , demeure inaperçu.
- Mesure de résistivité : absence d'accident à 250°C .
- Radiocristallographie : impossible de mettre en évidence les raies de la phase ω . Cette impossibilité ne saurait être retenue comme un argument à cause des facteurs de diffusion trop proches l'un de l'autre.
- Diffraction électronique : possibilité d'interpréter les taches supplémentaires par un phénomène de maclage.

Le poids des arguments positifs semble l'emporter largement sur le poids des arguments négatifs, d'autant plus qu'un article récent (43) tend à prouver à partir d'une étude théorique qu'il n'est pas possible de passer d'une phase type β à une phase martensitique sans qu'une structure intermédiaire n'existe, et qui ne peut être que la phase ω .

Les critiques de cette phase sont les suivantes :

- 1) La phase ω apparaît seulement à la température de 250°C , c'est-à-dire à une température où, avant son apparition, la "matrice" doit être constituée essentiellement d'une phase β' ordonnée existante avec une petite quantité de phase n'ayant pas encore subi la transformation ordre - désordre.

Il est donc normal de penser que la phase (ω) est engendrée à cette température à partir de la phase β . Cette hypothèse rejoint le point de vue exprimé par DECHAMPS et LEHR (42).

- 2) Cette phase (ω) est au moins une phase métastable à la température ambiante. Les observations concernant l'évolution de la résistivité et l'intensité des raies en diffraction de rayons X doivent être interprétées comme une disparition de la phase (ω).

- 3) Cette transformation obtenue à partir d'états trempés est lente. On peut encore obtenir (ω) même si l'on ne part pas d'un état trempé.

Ce résultat est assez différent de celui présenté par REYNAUD, qui admet que la phase ω n'existe que pour des états trempés.

- 4) Cette phase (ω) est responsable de la transformation martensitique, et le fait que cette dernière transformation peut être observée à partir d'échantillons qui ne sont pas nécessairement trempés justifie que la phase (ω) peut subsister pendant un certain temps avec la phase β' .

Il est bien certain que ce travail que nous venons de présenter ne constitue qu'une étude préalable, qui n'apporte pas de preuves absolument formelles concernant l'existence de la phase ω , et qui ne permet pas d'attribuer à cette phase des propriétés réellement bien définies et bien qualifiées.

Il serait, en particulier, nécessaire de tenter de préciser l'évolution de la phase (ω) au cours du temps à diverses températures, de préciser l'influence que peut avoir la présence des phases adjacentes sur la formation de ω (nous rappellerons que l'évolution particulière des courbes dilatométriques suggère que la présence de γ favorise la formation de ω et la stabilise), de voir comment la présence de cette phase permet de prévoir et d'expliquer les difficultés d'usinage rencontrées dans le cas des laitons 2ème titre.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) G.V. RAYNOR - Institute of Metals (1944).
- (2) OWEN and PICKUP - J. Inst. Metals 55 (1934), p. 215-248.
- (3) A. OLANDER - Z. Physik Chem. A, 164 (1933), p. 428-438.
- (4) MLY GAYLER - J. Inst. Metals 34 (1925), p. 235-244.
- (5) BECK and SMITH - Trans. AIME 194 (1952), p. 1079-1083.
- (6) SHINODA and AMANO - Trans Japan Inst. Metals, Vol. 1 (1960), p. 54-57.
- (7) PRESNYAKOV and STARIKOVA - Fiz Metal Metalloved (1961), 12, 6, p. 873-878.
- (8) POPS and MASSALSKI - Acta Metallurgica (1967), 15, p. 1770-1773.
- (9) REYNAUD - Acta Metallurgica (1976), p. 1009-1016.
- (10) H. MASUMOTO, H. SAITO and M. SUGIHARA - Nippon Kinzoku-Shi 16, (1962) p. 359-361, Met. Abstr. 20, (1953), p. 563.
- (11) C. BURON - D.E.A. Chimie Structurale (1974) - BESANCON.
- (12) CARPENTER - J. Inst. Metals 8 (1912), p. 51-58, 59-73.
- (13) HUDSON - J. Inst. Metals 12 (1914), p. 89-99.
- (14) WEISS - Compt. Rend. 171 (1920), p. 108-111.
- (15) MASSING - Z. Metallkunde, 16 (1924), p. 96-98.
- (16) MLY GAYLER - J. Inst. Metals 34 (1925), p. 234-244.
- (17) BAVER and HANSEN - Z. Metallkunde 19 (1927), p. 423-434.
- (18) MUTSUDA - Science Repts Tôhoku Univ, II, (1922), p. 251-268.
- (19) SLAVENSKY - Zhur-Russ Met. Obshchesta 1 (1974), p. 778.
- (20) HAUGTEN and GRIFFITHS - J. Inst. Metals 34 (1925), p. 245-253.
- (21) RUER - Z. Anorg. Chem. 209 (1932), p. 364-368.
- (22) SYKES and WILKINSON - J. Inst. Metals 61 (1937), p. 223-339.

- (23) E.S. SHEPHERO - I. Phy. Chem. 8 (1904), p. 421.
 - (24) MATHENSON and DAVIDSON - I. Am. Inst. Metals 11 (1917), p. 12-36.
 - (25) R. GENDERS and G.L. BARDLEY - J. Inst. Metals 33 (1925), p. 213-221.
 - (26) ITSUKA - Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. Ag (1925), p. 179-212.
 - (27) OWEN and PICKUP - J. Inst. Metals 55 (1934), p. 215-248.
 - (28) JOHANSSON and A. WESTEREN - Metallwirtschaft 12 (1933), p. 385-387.
 - (29) BECK and SMITH - Trans. AIME 194 (1952), p. 1079-1083.
 - (30) HAASE - Vortrage der Hauptversammlung (1938), der deutschen Gesellschaft für metallkunde (1938), p. 57-60.
 - (31) KONOBEVSKY - Physik Z. Sowjetunion, 10 (1936).
 - (32) LIHL - Z. Metallkunde 46 (1955), p. 441.
 - (33) CHIPMAN et WARREN (1950), J. Appl. Phys. 21, p. 696.
 - (34) ROULT - Utilisation d'un chopper statistique en diffraction neutronique (1975)
 - (35) BUEVOZ - Thèse pour le grade de Docteur ès Sciences n° AO 11 644 (1975).
 - (36) SYKES - J. Iron and Steel and Alloys, Inst., (1940), 141, p. 63.
 - (37) PERKINS - (1973), Metall.Trans. 4, p. 2709.
 - (38) KOEHLER et SEITZ - J. Appl. Mech (1947), 14 A 217.
 - (39) ARDLEY et COTTRELL - Proc. Roy. Soc. (1953), p. 219-328-340.
 - (40) HERMAN et BROWN - Trans. Amer. Inst. Met. Engrs (1956), 206, 1353.
 - (41) RATHMAN et NIELSEN - Physical Review B, Vol. 9 - p. 3921-3929, (1974).
 - (42) DECHAMPS et LEHR - Mat. Res. Bull. Vol 7, p. 1369-1384, (1972).
 - (43) NAGAWASA - Phys. Lett. 45 A, 265, (1973).
 - (44) BRAGG et WILLIAMS - Proc. Roy. Soc. - LONDON A 151, 540, (1935).
-

A N N E X E

I - THEORIE DE BRAGG ET WILLIAMS

I - 1 - Théorie de l'ordre à grande distance

I - 2 - Théorie de l'ordre à courte distance

II - MODELE D'ISING (RIGIDE) A TROIS DIMENSIONS

I - THEORIE DE BRAGG ET WILLIAMS (44)I - 1 - Théorie de l'ordre à grande distance

Considérons un alliage équiatomique (laiton β'). A haute température, les atomes de cuivre et de zinc sont répartis au hasard aux noeuds d'un réseau cubique centré. A basse température, les atomes de cuivre tendent à occuper de préférence les noeuds d'un sous-réseau cubique simple, tandis que les atomes de zinc se disposent aux noeuds de l'autre réseau.

Soit n_{Cu} et n_{Zn} les proportions d'atomes de cuivre et de zinc qui occupent les noeuds d'un des deux sous-réseaux.

On définit le degré d'ordre (δ) par :

$$\delta = n_{\text{Cu}} - n_{\text{Zn}}$$

$\delta = + 1$, si l'ordre est parfait.

Si, à l'équilibre thermodynamique, on permute un atome de cuivre avec un atome de zinc, la variation d'énergie interne V est compensée par la variation d'entropie $2 K_b \log \frac{n_{\text{Cu}}}{n_{\text{Zn}}}$ de façon à laisser inchangée l'énergie libre.

On en déduit :

$$\delta = \text{th} \frac{V}{4 K_b T} \quad (1)$$

Pour simplifier, BRAGG et WILLIAMS supposent que V est proportionnel au degré d'ordre à longue distance (δ), $V = V_0 \delta$ (2), V_0 étant une constante représentant l'énergie d'échange à l'état d'ordre complet.

Si l'on porte δ en fonction de V , le degré d'ordre à l'équilibre est donné par l'intersection de la droite d'équation (2) avec la courbe d'équation (1).

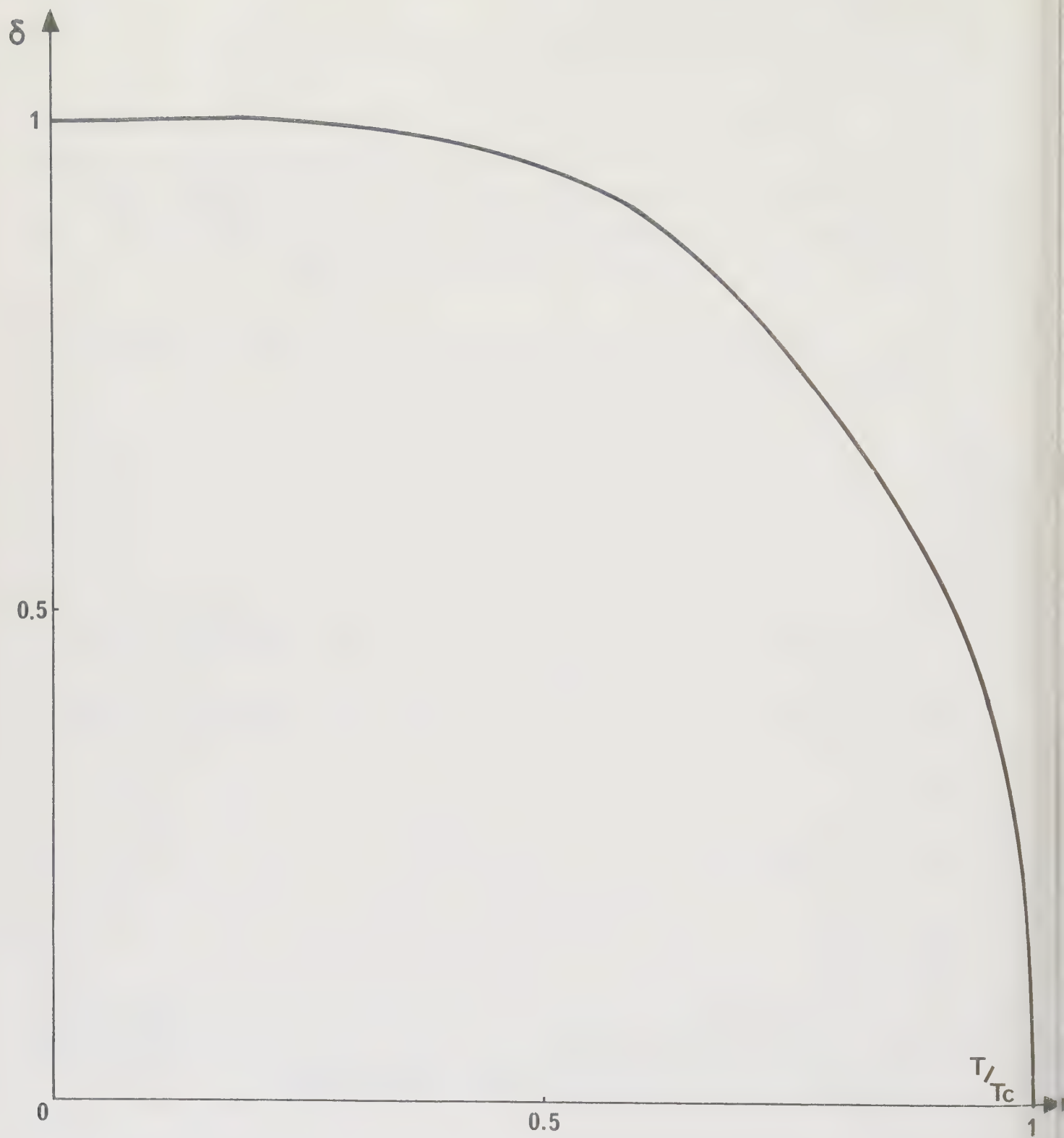


FIGURE 79 - VARIATION DU DEGRE D'ORDRE EN FONCTION DE T/T_c
 δ théorique d'après BRAGG & WILLIAMS

A mesure que la température augmente, l'intersection des deux courbes correspond à des valeurs de plus en plus faibles de δ .

On atteint $\delta = 0$, lorsque la température atteint sa valeur critique (T_C) analogue au point de Curie, température à laquelle un métal ferromagnétique perd son ferromagnétisme.

Au voisinage de cette température $\delta = \text{th} \frac{V}{4 k T}$ est approximativement égal à $\delta = \frac{V}{4 k T}$.

D'où la relation $V_0 = 4 k T_C$. La température est donc directement liée à l'énergie V_0 .

La courbe de la figure 79 est tracée pour une composition AB (laiton β' - Au Cu). Elle est également valable pour $\text{Fe}_3 \text{Al}$.

I - 2 - Théorie de l'ordre à courte distance

D'après la courbe (54), on constate que l'excès de chaleur spécifique ne se réduit pas à zéro au-dessus de T_c .

En effet, au-dessous de T_c , la solution n'est pas totalement désordonnée, il subsiste un certain ordre appelé ordre à courte distance.

L'ordre à courte distance est caractérisé par le nombre de liaisons de type Cu - Zn, la fraction de paires est donnée par $q = \frac{Q_{\text{Cu - Zn}}}{Q_{\text{total}}}$.

Au-dessus de T_c $\delta = 0$, on définit un paramètre à courte distance σ tel que $\sigma = \frac{q - q_{\text{désordre}}}{q_{\text{ordre}} - q_{\text{désordre}}}$.

Dans le cas du laiton β contenant N atomes, les fractions de cuivre et de zinc sont respectivement $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$.

Le réseau comporte $\frac{N}{2}$ atomes de cuivre et chaque atome de cuivre a huit proches voisins.

Dans une solution désordonnée, il y a $8 \times \frac{1}{2} = 4$ paires de (Cu-Zn) par atomes de cuivre.

$$Q_{\text{Cu - Zn}} = 4 \times \frac{N}{2} = 2 N \quad q_{\text{désord.}} = \frac{1}{2}$$

A l'état ordonné, chaque atome de cuivre n'est entouré que par des atomes de zinc.

$$q_{\text{ord.}} = \frac{\frac{N}{2} \times 8}{\frac{N}{2} \times 8} = 1$$

$$\sigma = \frac{q - \frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}} = 2q - 1 \quad \Rightarrow \quad q = \frac{1}{2} (\sigma + 1)$$

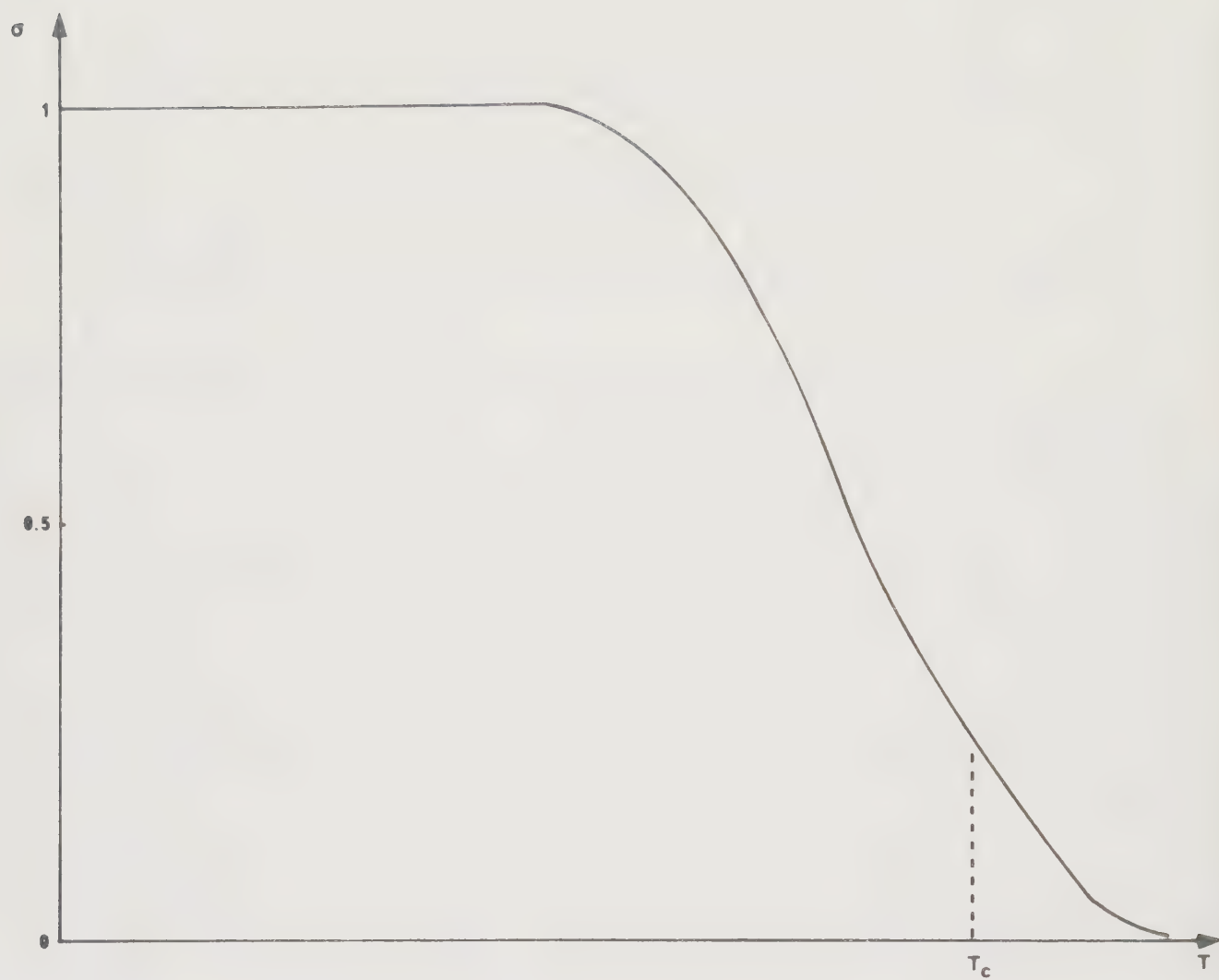


FIGURE 80 - VARIATION DU PARAMETRE D'ORDRE A COURTE DISTANCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

La fraction de paires d'atomes semblables (Cu - Cu ; Zn - Zn)

$1 - q$.

$$1 - q = \frac{1}{2} (1 - \sigma)$$

d'où :

$$\frac{1 - q}{q} = \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma}$$

La liaison entre atomes différents possède une énergie V_{ab}

Une liaison entre atomes semblables possède une énergie moyenne :

$$\frac{V_{aa} + V_{bb}}{2}$$

Soit ΔH la différence $\frac{V_{aa} + V_{bb}}{2} - V_{ab} = - \frac{V}{2}$

Selon la statistique de BOLTZMANN, le rapport des probabilités d'occupation de l'état de plus haute énergie à l'état de plus basse énergie est :

$$P = e^{-\frac{\Delta H}{kT}}$$

Le rapport de probabilité est égal au rapport du nombre de liaisons, par conséquent :

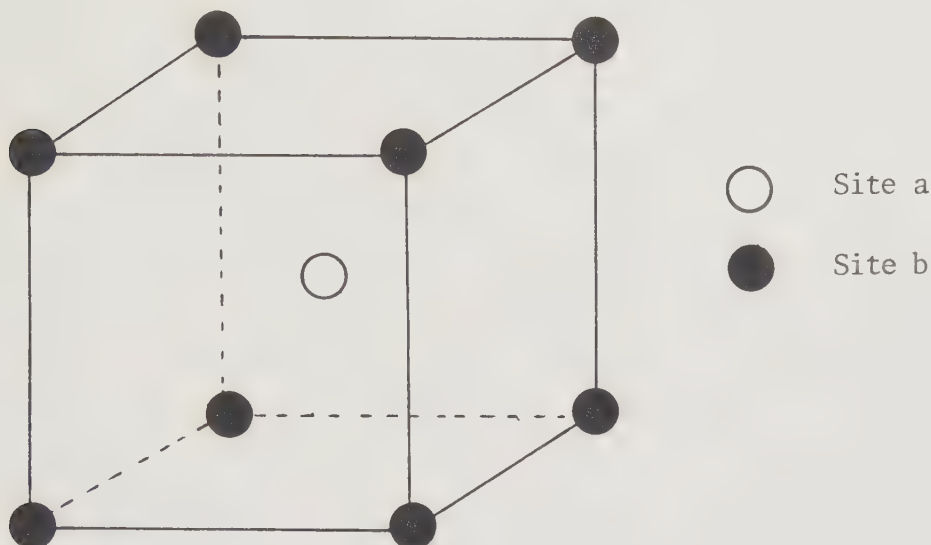
$$\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} = e^{-\frac{\Delta H}{kT}}$$

La courbe (figure 80) représente la variation de σ avec la température et indique que σ ne s'annule qu'à l'infini.

Dans toute combinaison où l'interaction d'atomes différents est plus grande en valeur absolue que l'interaction d'atomes semblables, il existe un ordre à courte distance à toute température.

II - MODELE D'ISING (RIGIDE) A TROIS DIMENSIONS

Dans le modèle d'ISING du solide, on ne considère que les liaisons entre les plus proches voisins.



$$P_{Aa} : \text{probabilité de trouver un atome A sur un site a} = \frac{1}{2}$$

$$P_{Ab} : \text{probabilité de trouver un atome A sur un site b} = \frac{1}{2}$$

$$P_{Ba} : \text{probabilité de trouver un atome B sur un site a} = \frac{1}{2}$$

$$P_{Bb} : \text{probabilité de trouver un atome B sur un site b} = \frac{1}{2}$$

avec A : atomes de cuivre
et B : atomes de zinc.

La solution sera totalement ordonnée si :

$$P_{Aa} = 1 \quad P_{Ab} = 0 \quad P_{Ba} = 0 \quad P_{Bb} = 1$$

On définit le degré d'ordre à grande distance δ de façon telle que :

$\delta = 0$ pour la solution totalement désordonnée

$\delta = 1$ pour la solution totalement ordonnée.

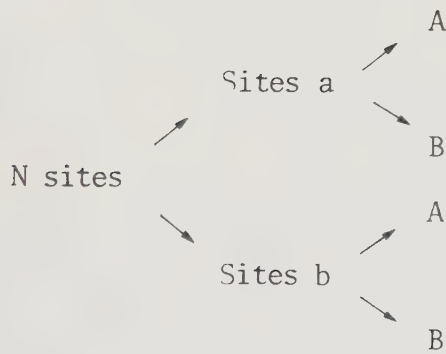
Pour les valeurs de $T < T_c$ on obtient :

$$P_{Aa} = \frac{1}{2} (1 + \delta)$$

$$P_{Ab} = \frac{1}{2} (1 - \delta)$$

$$P_{Ba} = \frac{1}{2} (1 - \delta)$$

$$P_{Bb} = \frac{1}{2} (1 + \delta)$$



$$\begin{array}{l} \nearrow \frac{N}{2} \quad P_{Aa} = \frac{N}{4} (1 + \delta) \\ \searrow \frac{N}{2} \quad P_{Ba} = \frac{N}{4} (1 - \delta) \end{array}$$

Sites A

$$\begin{array}{l} \nearrow \frac{N}{2} \quad P_{Ab} = \frac{N}{4} (1 - \delta) \\ \searrow \frac{N}{2} \quad P_{Bb} = \frac{N}{4} (1 + \delta) \end{array}$$

Sites B

D'après la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN (particules discernables) :

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!} = \frac{N!}{\sum_i N_i!}$$

W : nombre de façons dont on peut obtenir la configuration,

d'où :

$$W_a = \frac{\frac{N}{2}!}{\frac{N}{4}(1+\delta)! \frac{N}{4}(1-\delta)!} \quad \text{de même pour } W_b$$

$$W = W_a \times W_b \quad (\text{thermodynamique statistique})$$

$$W = \left[\frac{\frac{N}{2}!}{\frac{N}{4}(1+\delta)! \frac{N}{4}(1-\delta)!} \right]^2$$

On utilise la notion statistique d'entropie de BOLTZMANN

$S = k \log W$ et la formule de STIRLING : $\log N! = N \log N - N$

d'où :

$$S = 2 k \log \frac{\frac{N}{2}!}{\frac{N}{4}(1+\delta)! \frac{N}{4}(1-\delta)!}$$

$$\log \frac{N}{2}! = \frac{N}{2} \log \frac{N}{2} - \frac{N}{2}$$

$$\log \frac{N}{4}(1+\delta)! = \frac{N}{4}(1+\delta) \log \frac{N}{4}(1+\delta) - \frac{N}{4}(1+\delta)$$

$$\log \frac{N}{4}(1-\delta)! = \frac{N}{4}(1-\delta) \log \frac{N}{4}(1-\delta) - \frac{N}{4}(1-\delta)$$

$$S = \frac{2 \text{ kN}}{2} \text{ Log } \frac{N}{2} - \frac{2 \text{ kN}}{2} - \frac{2 \text{ kN}}{4} (1 + \delta) \text{ Log } \frac{N}{4} (1 + \delta) + \frac{2 \text{ kN}}{4} (1 + \delta) \\ - \frac{2 \text{ kN}}{4} (1 - \delta) \text{ Log } \frac{N}{4} (1 - \delta) + \frac{2 \text{ kN}}{4} (1 - \delta).$$

$$S = \text{kN} \text{ Log } \frac{N}{2} - \frac{\text{kN}}{2} (1 + \delta) \text{ Log } \frac{N}{4} (1 + \delta) - \frac{\text{kN}}{2} (1 - \delta) \text{ Log } \frac{N}{4} (1 - \delta)$$

$$S = \text{kN} \text{ Log } \frac{N}{2} - \frac{\text{kN}}{2} \left[(1 + \delta) \text{ Log } \frac{N}{4} (1 + \delta) + (1 - \delta) \text{ Log } \frac{N}{4} (1 - \delta) \right]$$

$$S = \text{kN} \text{ Log } \frac{N}{2} - \frac{\text{kN}}{2} \left[(1 + \delta) \text{ Log } (1 + \delta) + (1 - \delta) \text{ Log } (1 - \delta) - \text{kN} \text{ Log } \frac{N}{4} \right]$$

d'où :

$$S = \text{kN} \text{ Log } 2 - \frac{\text{kN}}{2} \left[(1 + \delta) \text{ Log } (1 + \delta) + (1 - \delta) \text{ Log } (1 - \delta) \right]$$

Pour $\delta = 0$ $S = \text{kN} \text{ Log } 2$

Pour $\delta = 1$ $S = 0$

On peut utiliser l'expression de l'énergie libre :

$$F = U - TS$$

Connaissant la valeur de S, il est nécessaire de calculer l'énergie interne U.

Expression de l'énergie interne

$$U = N_{aa} V_{aa} + N_{bb} V_{bb} + N_{ab} V_{ab}$$

N_{xy} : Nombre de paires (x,y)

V_{xy} : Energie de la liaison (x,y)

$$N_{aa} = \frac{N}{2} P_{Aa} \times z P_{Ab}$$

z : Nombre de coordianance

d'où :

$$N_{aa} = \frac{N}{2} \times \frac{1}{2} (1 - \delta) \times 8 \times \frac{1}{2} (1 + \delta) = N (1 - \delta)^2$$

de même pour N_{bb} :

$$N_{bb} = \frac{N}{2} P_{Bb} \times z \times P_{Ba} = N (1 - \delta)^2$$

$$N_{ab} = \frac{N_z}{2} (1 - P_{Aa} P_{Ab} - P_{Bb} P_{Ba})$$

$$N_{ab} = \frac{N}{2} z \left[1 - \frac{1}{2} (1 + \delta) \frac{1}{2} (1 - \delta) - \frac{1}{2} (1 + \delta) \frac{1}{2} (1 - \delta) \right]$$

$$N_{ab} = \frac{N}{2} z \left[1 - \frac{1}{4} (1 - \delta^2) - \frac{1}{4} (1 - \delta^2) \right]$$

$$N_{ab} = \frac{N}{2} z \left[\left(1 - \frac{1}{4} + \frac{\delta^2}{4} - \frac{1}{4} + \frac{\delta^2}{4} \right) \right] = \frac{N}{2} z \left[\frac{1}{2} + \frac{\delta^2}{2} \right]$$

$$N_{ab} = 2 N (1 + \delta^2)$$

d'où :

$$U = N (1 - \delta^2) (V_{aa} + V_{bb}) + 2 N (1 + \delta^2) V_{ab}$$

$$U = N \underbrace{(V_{aa} + V_{bb} + 2 V_{ab})}_{U_0} + 2 N \delta^2 (2 V_{ab} - V_{aa} - V_{bb})$$

On pose :

$$V = 2 V_{ab} - V_{aa} - V_{bb}$$

On obtient :

$$U = N U_0 + 2 N \delta^2 V$$

$$F = U - TS \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial F}{\partial \delta} = \frac{\partial U}{\partial \delta} - T \frac{\partial S}{\partial \delta}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \delta} = 4 N \delta V$$

$$\frac{\partial S}{\partial \delta} = - \frac{Nk}{2} \left[\text{Log} (1 + \delta) \times (1 + \delta) \times \frac{1}{(1 + \delta)} - \text{Log} (1 - \delta) \times (1 - \delta) \times \frac{1}{(1 - \delta)} \right]$$

$$\frac{\partial S}{\partial \delta} = - \frac{Nk}{2} \text{Log} \frac{1 + \delta}{1 - \delta}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \delta} = 4 N \delta V + Nk \frac{T}{2} \text{Log} \frac{1 + \delta}{1 - \delta}$$

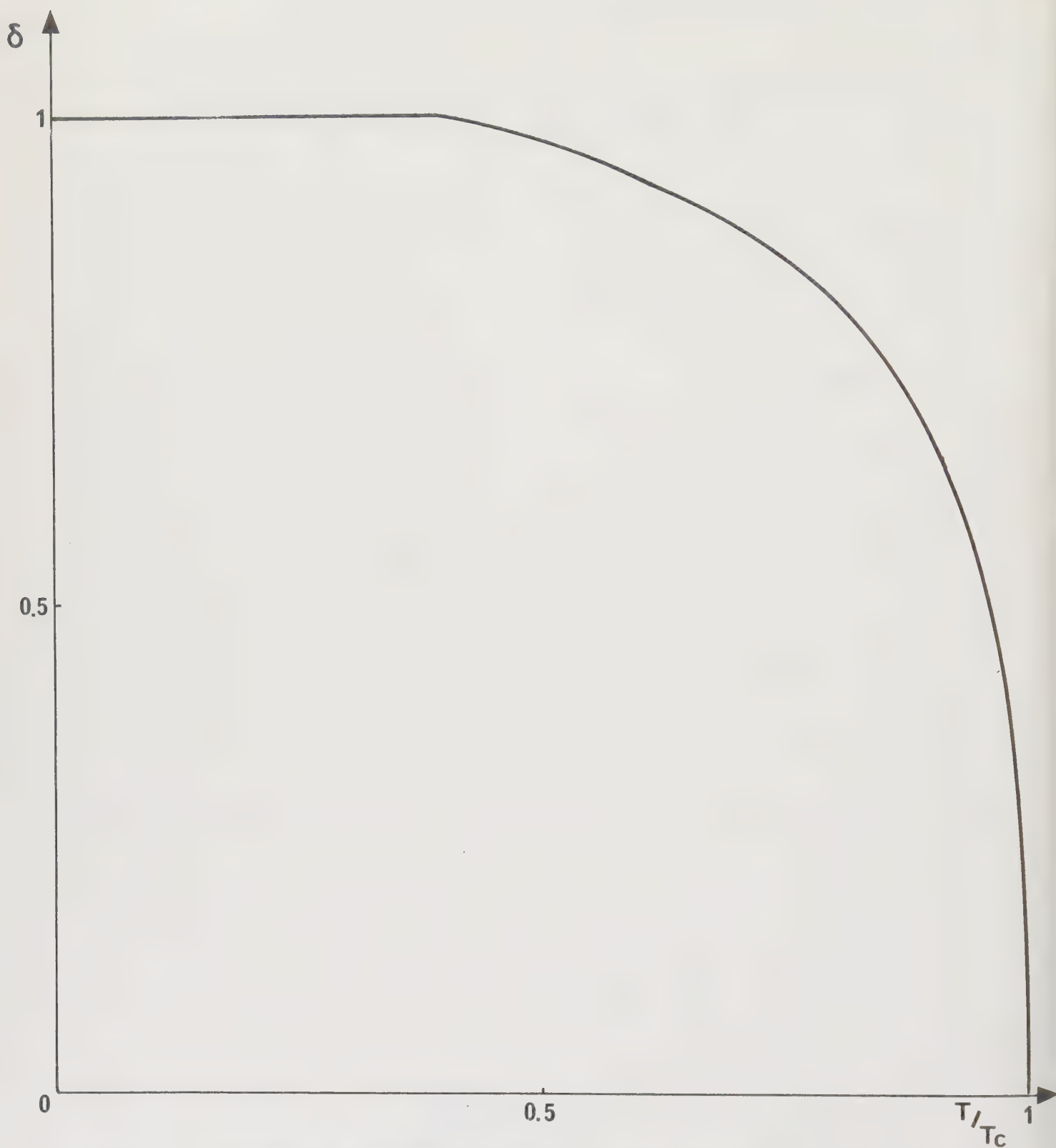


FIGURE 81 - VARIATION DU PARAMETRE D'ORDRE A GRANDE DISTANCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (modèle d'ISING rigide).

A l'état d'équilibre :

$$\frac{\partial F}{\partial \delta} = 0 \quad \Rightarrow \quad 4 N V \delta = - \frac{NkT}{2} \text{Log} \frac{1 + \delta}{1 - \delta}$$

d'où :

$$\frac{8 V}{kT} = - \frac{\text{Log} \frac{1 + \delta}{1 - \delta}}{\delta} \quad (1)$$

Au voisinage de la température de transition, δ tend vers zéro et on peut développer le second membre de l'équation en série limitée.

D'où :

$$\frac{8 V}{kT_C} = - 2 \quad \text{d'où :} \quad T_C = - \frac{4 V}{k}$$

Ainsi la valeur de la température de transition est déterminée par la valeur de l'expression $V = 2 V_{ab} - V_{aa} - V_{bb}$. La température T_C sera très élevée si l'énergie d'interaction d'atomes différents est beaucoup plus grande en valeur absolue que l'énergie d'interaction d'atomes semblables. Inversement, si les énergies d'interaction sont comparables, la température T_C sera très basse.

En introduisant la température critique dans l'expression (1), on trouve :

$$2 \delta \frac{T_C}{T} = \text{Log} \frac{1 + \delta}{1 - \delta}$$

Pour obtenir δ en fonction de $\frac{T}{T_C}$, nous tracerons les courbes $2 \delta \frac{T_C}{T}$ et $\text{Log} \frac{1 + \delta}{1 - \delta}$ en fonction de δ . Le point d'intersection donne la valeur de δ à la température $\frac{T}{T_C}$. A l'aide de plusieurs mesures on détermine la variation du degré d'ordre (δ) avec la température (figure 81).

La décroissance de δ s'effectue lentement au début, puis s'accélère, pour s'annuler à $T = T_c$. Elle est moins rapide que dans le cas de la courbe établie par BRAGG et WILLIAMS (figure 79).

Cette théorie peut être vérifiée par des résultats expérimentaux.

Lorsque $\delta = 0$ $S = k N \log 2 = R \log 2 = 1,38 \text{ cal/deg}$

$\delta = 1$ $S = 0$

L'entropie de configuration de l'état désordonné est donc supérieure à celle de l'état ordonné.

La valeur expérimentale obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique est de 1,01 cal/deg.

D'autre part, pour les variations de chaleur spécifique en fonction de la température, il existe en plus de la chaleur spécifique normale due à l'agitation thermique une chaleur spécifique supplémentaire, afin de passer de l'état ordonné à l'état désordonné.

Les résultats expérimentaux obtenus, par exemple ceux de SYKES et WILKINSON (36), confirment cette théorie (figure 54).

La chaleur spécifique supplémentaire s'élève en formant un pic à T_c et décroît brutalement.

